ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

110. BAND

MIT 36 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1937

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Eegriwe, E., Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen IV 22

Frers, J. N. und **Lauckner, H.**, Zur maßanalytischen Bestimmung des Fluors 251

Grothe, H. und **Savelsberg, W.**, Über die analytische Bestimmung des Lithiums 81

Hackl, O., Beiträge zur Manganbestimmung in Silicatgesteinen . . . 401

Hahn, H., Juza, R. und **Langheim, R.**, Zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers als Ferrocyanid. Colorimetrie mit kolloiden Lösungen. III. Mitteilung (mit 4 Abbildungen) 270

Hecht, F., Über die Anwendung mikroanalytischer Methoden in der Gesteinsanalyse (mit 1 Abbildung) 385

Hegedüs, M., Bestimmung des Zinns auf jodometrischem Wege (mit 2 Abbildungen) 338

Hiltner, W., Bestimmung kleinster Mengen Kupfer und Mangan in Geweben 241

Jesser, H. und **Thomae, E.**, Jod-Luft-Untersuchungen 275

Jolson, L. M., Djaditschewa, E. J. und **Ginsburg, L. B.**, Neue Schnellmethode zur Bestimmung des Sulfidschwefels (mit 2 Abbildungen) 184

Juza, R. und **Langheim, R.**, Zur colorimetrischen Bestimmung des Cadmiums als Sulfid. Colorimetrie mit kolloiden Lösungen. II. Mitteilung (mit 3 Abbildungen) 262

Nagy, V. L., Einfache und schnelle analytische Methoden zur Bestimmung des Wirkungssubstanzgehaltes von Pflanzenschutzmitteln. VII. Mitteilung. Die mikrotitrimetrische Bestimmung des Nicotins in Pflanzenschutzmitteln 29

v. Pezold, E., Zur Analyse aschenreicher Brennstoffe 406

Sarudi (v. Stetina), I., Beiträge zur Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarsenat 117

Schäfer, H., Nachweis und halbquantitative Bestimmung der Borsäure mit Hilfe des Curcuma-Farbstoffs in stark saurer Lösung . . 11

Schäfer, H., Über den Nachweis von Zirkon, Titan und Wolfram mit dem Farbstoff der Curcuma-Wurzel in saurer Lösung 18

Schleicher, A., Die Emissionsspektralanalyse als physikalisches Verfahren der analytischen Chemie (mit 1 Abbildung) 94

Schwicker, A., Maßanalytische Notizen 161

Spacu, G. und **Dima, L.**, Über eine neue gravimetrische und eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Anilins in verdünnter wäßriger Lösung 25

Spengler, W., Ein Beitrag zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten 321

Straumanis, M., Die Methoden der Zinnbestimmung im Weißblech. Eine vergleichende Untersuchung 411

Seite

Strohecker, R., Vaubel, R. und **Kirchberg, H.,** Eine auf neuer Grundlage beruhende Methode zur Bestimmung der Verdorbenheit von Fleisch, Fisch und Fett (mit 1 Abbildung) 1

Tschawdarov, D. und **Tschawdarowa, Newena,** Die gewichtsanalytische Bestimmung der Chromsäure als Bleichromat 348

Uhl, F. A., Die polarographische Bestimmung des Molybdat- und Phosphat-Ions (mit 7 Abbildungen) 102

v. Zombory, L., Bemerkungen zu der Abhandlung „Indirekte Sulfattitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat als Indikator in Lösung (I. u. II.) von A. Mutschin und R. Pollak 278

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs. H. Hölemann. R. Klockmann.

Literatur (H. Remy. E. Einecke. K. L. Wolf und H. G. Trieschmann) 33

Colorimetrische p_H-Bestimmung (S. Hähnel. F. Vlès. A. B. Cox. M. Déribéré. S. Hähnel und Britta Holmberg. H. Wenker. O. Schmidt. H. T. Liem. S. Stene) 35

Literatur (K. Jellinek. R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel) 200

Qualitative Analyse (H. Eichler. E. Kahane. P. Agostini und T. Baldazzi. A. Giacalone und F. Russo. L. Lortie) . 201

Nachweis verschiedener Gummiarten (S. G. Lipsett) 204

Literatur (O. Ruff. A. F. Holleman. J. Duclaux) 421

Elektroanalyse (L. E. Krause und P. I. Ssokolow. C. Charmetant. H. Emmanuel-Zavizziano und M. Haissinsky. I. Ssachijew. G. W. Baker. S. Torrance. J. G. Fife. Ella M. Collin) 422

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fischbach. K. Fresenius. R. Fresenius. H. Hölemann.

Literatur (R. Strebinger) 40

Erdalkalien (C. Diaz-Villamil. J. V. Dubský und A. Langer. W. A. Danilow und S. E. Chainina. W. A. Danilow und W. A. Tschaban) 41

Schwefel, Sulfat, Sulfid, Hydrosulfid (I. Kangun und E. Dondim. M. W. Alexejewa. L. v. Zombory. R. T. Sheen und H. L. Kahler. J. E. Ricci. N. A. Tananajew und J. N. Kremer) 42

Literatur (W. Prodinger) 205

Blei (B. L. Samuel. S. N. Roy. C. Candea und I. G. Murgulescu. A. M. Wassiljew. A. Jílek und J. Kota. L. R. Pire) 206

Seite

Kupfer (C. H. Kao und K. H. Chen. C. Mahr. W. R. Crowell, Th. E. Hillis, S. C. Rittenberg und R. F. Evenson. E. Boye. T. H. Whitehead. H. W. Foote und J. E. Vance. H. A. J. Pieters. C. Piccinini. H. A. Kar) 208

Literatur (W. R. Schoeller) 280

Cadmium (A. W. Scott und E. G. Adams. F. J. Trischin. P. G. Popow. J. V. Dubský und J. Trtílek. N. A. Tananajew. I. Fialkow und W. Gorodissky) 280

Zink (M. Stschigol. Margaret W. Kelly und Elisabeth L. Johnson. A. Kutzelnigg. H. Kiyota. Chr. W. Raadsveld. L. M. Kuhlberg. Z. H. Pan und C. H. Chiang. N. A. Tananajew und L. T. Jeremenko. J. R. Caldwell und H. V. Moyer. W. R. Wiggins und C. E. Wood. Chr. Nikolow. Fr. G. Germuth 282

Gußeisen und Stahl (O. L. Bihet. G. R. Fitterer und F. W. Scott. R. Castro und A. Portevin. J. Mignolet. E. Bascou) [mit 1 Abbildung] 354

Bestimmung von Arsen und Antimon in Hartblei (J. Willemme) 358

Literatur (A. Jouniaux) 424

Kupfer (S. Zerfoss und M. L. Willard. L. C. Hurd und A. R. Clark. A. Hemmeler. E. F. Brau. L. Kuhlberg. L. M. Kuhlberg. J. P. Mehlig. J. Golse. Deodata Krüger, W. Büssem und E. Tschirch. J. Mironoff) 425

Elementarer Schwefel (S. Vinti. Th. Mc Lachlan und D. M. Matthews) 431

Schwefel in metallurgischen Produkten (H. A. Kar. B. L. Clarke, L. A. Wooten und C. H. Pottenger. Ch. O. Geyer und F. W. Scott. C. Holthaus. A. F. Evans. R. N. Golowaty und P. S. Sawjalow) 432

Freie Schwefelsäure (F. W. Scott. Julja G. Titowa. M. Günthel) 435

Sulfate, Sulfide und Sulfite (L. Sümegi. I. S. Ssachijew. N. A. Tananajew und D. N. Kiladse. A. A. Wassiljew und M. E. Schub. L. J. Karlsson. S. Rudnitzki) 435

Phosphor, Phosphat, Hypophosphit (Ch. D. Susano und J. H. Barnett jr. L. J. Curtman und Th. B. Grennslade. L. Martini) 437

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

Elisabeth Drexler. K. Fresenius. R. Fresenius. P. Haas.

Literatur (V. Grignard) 44

Literatur (R. Asmus, H. Gilman und Mitarbeiter) 213

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung von Keto-Enol-Gemischen (F. Seidel, W. Thier, A. Uber und J. Dittmer. F. Seidel. K. H. Meyer) . . 45

Bestimmung von Äthyl- und Methylalkohol in natürlichen ätherischen Ölen (R. Garnier und L. Palfray. R. Garnier und S. Sabetay. E. J. Parry und J. H. Seager) 46

Acidimetrische Bestimmung von o-Oxychinolin (A. Castiglioni) 46

Seite

Elektrometrische Analyse von Nitroso-β-naphthol (Viridon) (L. I. Belenki und I. I. Ssokolow) 47

Anwendung von Chloramin in der organischen Analyse (L. Všetečka) 47

Bestimmungsverfahren für Salze organischer Säuren (R. M. Hitchens) 47

Nachweis der Arabinose in Gegenwart anderer Pentosen (E. Votoček und L. Sgarzi) 214

Farbreaktionen des Pyrrolidins und Prolins (W. Grassmann und K. v. Arnim) 215

Colorimetrische Bestimmung der Salicylsäure (I. E. Heesterman. P. Karsten) 217

Bestimmung von Carotin in pflanzlichem Gewebe (W. C. Russell, M. W. Taylor und D. F. Chichester) 218

2,4-Dinitrophenylhydrazin als Reagens auf Carbonylverbindungen (G. W. Perkins und M. W. Edwards. R. E. Houghton). 218

Mikroanalyse.

Qualitative Nachweise (F. Feigl u. O. Frehden. M. Wagenaar. P. Gaubert. R. Fosse. R. Fischer und A. Kofler) . . 287

Quantitative Bestimmungen (J. Unterzaucher. A. Stoll und E. Wiedemann. A. Friedrich. F. Blumer. I. Marek. W. R. Kirner. H. A. Taylor. H. A. Taylor und H. E. Achilles. S. Abe und R. Hara. R. Hara und H. Sinozaki. D. T. Gibson und Th. H. Caulfield. P. L. Kirk und K. Dod. E. C. Kendall) [mit 2 Abbildungen] 291

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. R. Strohecker.

Untersuchung von Fleisch, Bouillonwürfeln, Knochen und Fischen (A. Zwilling. I. A. Smorodinzew und N. N. Krylova. G. Busch. G. Walter. J. Gangl. M. E. Stansby. I. W. Perschin) 48

Untersuchung von Eiern und Eiwaren (V. Heiman und J. S. Carver. Selma L. Bandemer und Ph. J. Schaible. G. Nadai. W. Schut) [mit 1 Abbildung] 50

Untersuchung von Käse (H. E. Ross. J. Peltzer) 51

Untersuchung von Fetten (H. P. Kaufmann und J. Baltes. L. J. N. van der Hulst. M. Struszynski. H. Kringstad. E. A. Kocsis und P. Vass. E. Mirer. J. F. Reith und C. P. van Dijk. F. Fink. E. Pijanowski. M. Pyke. V. C. Mehlenbacher. J. Fitelson. W. M. Siebenberg und W. S. Hubbard. S. Neogi. C. J. Gawler. H. Jesser und E. Thomae. F. Th. van Voorst. A. Eisenstein. J. Großfeld. W. D. Gallup. L. Waters und A. Zürn. H. Patzsch. L. Hoton. T. H. Whitehead und J. B. Dunson. C. S. Wan und K. Ho. C. B. Pollard und L. M. Ellis. W. Weltzien und H. Ottensmeyer. Ch. Meurice) [mit 2 Abbildungen] . . . 122

Getreide, Mehl und Backwaren (A. Köster. R. Sterckx. T. Masling. Fr. Ihlow. E. Berliner. H. Kühl. R. Broquet. Ch. Hoffman, R. Schweitzer und G. Dalby) [mit 2 Abbildungen] 219

Seite

Wasser und Abwasser (W. Ohle. A. C. Dresher. L. H. N. Cooper. M. A. Schpak und Schubajew. Demmering. J. A. Nikiforow. A. Krogh und A. Keys. D. M. Tjukow und O. A. Babitschewa. Margaret D. Foster. E. Zentner. F. Sander. G. Gad. J. Casares Gil. J. Casares. P. F. Gorbatschew. A. H. de Carvalho) 221

Untersuchung von Bier und dessen Ausgangsstoffen (E. Schild und K. P. Rath. E. Schild und F. Stricker. Ph. P. Gray und I. M. Stone. W. Siebenberg und W. S. Hubbard. G. Nowak und C. Enders. H. Schoberth. C. Enders) . . 298

Gemüse, Obst, Gemüsekonserven, Pilze (H. Serger und G. Lüchow. W. O. Winkler. Z. I. Kertész. H. Platenius. A. A. D. Comrie. Margarethe Oakley und J. C. Krantz. W. E. White. D. E. H. Frear und W. S. Hodgkiss. L. H. Dawsey. W. B. Brown. Ch. S. Hanes. G. Reif) . . . 299

Verdickungsmittel (J. D. Wildman. T. K. Gaponenkow. H. Eckart. M. Remenec) 303

Untersuchung von Milch (H. Mohler und H. Forster. N. H. Pizer. C. A. Cooper und P. G. T. Hand) 359

Trinkwasser und Mineralwasser (W. Nümann. R. Duroudier. C. Şumuleanu und M. Botezatu. F. C. Saville. C. Blacher. H. Iveković und L. Dančević. S. L. Tompsett. G. Denigès) [mit 1 Abbildung] 361

Fette und Trane (Th. v. Fellenberg. S. Sabetay. W. W. Illarionow und I. S. Kogan. R. B. Sandin, M. Kulka und D. W. Woolley. R. Yamasaki und K. Ichihara. N. N. Godbole. Zollvorschrift. H. P. Kaufmann. H. Marcelet. Seifensiederzeitung. J. Lund. G. Hager. R. G. Harry) [mit 2 Abbildungen] 365

Fruchtsaft, Fruchtsirup und Früchte (Th. v. Fellenberg. M. Olliver) 370

Mehl und Teigwaren (W. O. Robinson. W. O. Robinson, H. C. Dudley, K. T. Williams und H. G. Byers. E. Philippe und M. Henzi) 371

Untersuchung der Lebensmittel auf Blei und Kupfer (H. Mohler und J. Hartnagel. P. Manceau, H. Griffon und R. Breton) 372

Bestimmung von Reismehl in Tafelsenf (C. Valencien und J. Terrier) 373

Erkennung von Haschisch [Indischem Hanf] (L. C. Nickolls) . 373

Extraktion von antineuritischem Vitamin (B_1) aus poliertem Reis (Ch. A. Cook und R. H. Carroll) 374

Fischaroma (W. L. Davies und E. Gill) 374

Bestimmung von Coffein in Kaffee, Kaffee-Extrakten, coffeinfreiem Kaffee und Tee (S. Gobert) 374

Färbung von Käserinde (J. Pien) 375

Beitrag zum Studium des Diacetyls (J. Pien, J. Baisse und R. Martin) 375

Literatur (Schweizerischer Verein analytischer Chemiker. G. Lebbin. J. Koblic) 439

Bedeutung der Bleizahl für Ahorn- und Rohrzucker (P. Riou und J. Delorme) 440

Stickstoffgehalt einzelner Gerstenkörner (N. Nielsen) 441

Mooruntersuchung (E. Freund und E. Wachtl) 441

Liköre (Th. v. Fellenberg. J. B. Wilson. J. M. Clavera und F. Moreno-Martin. A. Evéquoz) 441

Seite

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio. W. Fischbach. K. Fresenius. R. Fresenius. P. Haas. F. Neumüller. O. Wehrmann.

Literatur [W. W. Skinner und Committee on Editing Methods of Analysis (E. M. Bailey. L. E. Warren, J. W. Sale, G. G. Frary, H. A. Lepper und Marian E. Lapp). A. Sanfourche] 52

Düngemittel (M. Popp und J. Contzen. H. Immendorff. D. P. Mileff. N. E. Pestow. F. B. Carpenter und R. O. Powell. Z. I. Kertész, F. J. Kokoski und A. W. Clark. H. A. Pieters und M. J. Mannes. K. J. B. de Kleermaeker und G. H. C. van Bers. J. Haas. F. Alten und H. Weiland. J. S. Teletow, S. P. Faraschjan und W. I. Tichonenko) [mit 1 Abbildung] 53

Silagefutter (W. Stollenwerk. J. Großfeld und F. Battay. K. Gneist. L. F. Kuchler. J. Keseling. W. Lepper) . 60

Analyse von alkalischen Zinnbädern (M. R. Thompson) . . . 66

Bestimmung von Gardinol und Brillantavirol (C. J. Pedersen. W. Kling und F. Püschel) 66

Ermittlung von Metallteilen in Manufakturwaren (H. C. Lockwood) 68

Holzkonservierung (R. E. Waterman, F. C. Koch und W. Mc Mahon. C. A. Richards. Americain Wood Preservers Association. R. T. Thomson) [mit 1 Abbildung] 70

Mikrobestimmung der Kohlenwasserstoff-Gruppenzusammensetzung (I. J. Besspolow und W. M. Generalow) 75

Mikroanalyse fester Brennstoffe (W. R. Kirner. H. I. Coombs. L. W. Winkler. H. C. Fleischer. H. Merten. R. Kuhn und H. Roth. R. C. Smith und H. C. Howard. K. Iwamoto) 75

Nachweis der Verwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren (H. Fritz. A. R. Hitch. P. Günther, K. Andreew und A. Ringbom) 77

Durchführung des Mikro-Kjeldahl-Verfahrens bei Seide und Wolle (O. Hartley) 78

Untersuchung altägyptischer Gewebe und anderer Altertümer (M. Wagenaar) 78

Analyse technischer Xanthogenate (E. A. Schtscherbakowa) [mit 1 Abbildung] 130

Bodenkunde (F. Sekera und K. Schober. F. Sekera. H. Niklas und G. Vilsmeier. H. Niklas und M. Miller. A. M. Smith und A. Dryburgh. G. Varallyay. A. Němec und J. Laník. W. Selke. H. Riehm. J. Krauß. O. Hallik. L. Gisiger. H. J. Hamburger. E. Groetzner. A. T. Kirssanoff, E. E. Kirssanowa, J. A. Kowalew und G. A. Luzernowa. K. Pfeilsticker. C. Fraschina. G. Laufer. A. Němec und H. Pohl. J. Fořt. A. und R. Sartory, J. Meyer und F. Arnold. H. Lundegårdh. G. Tommasi und L. Marimpietri. T. Gaarder und O. Grahl-Nielsen. A. F. Heck. P. L. Hibbard. K. Schober. R. A. Herzner. Margarethe v. Wrangell. J. Volk und E. Truog. G. Karay. A. L. Schulz. C. Vasiliadis. M. L. M. Salgado. D. J. Hissink. A. M. Smith. F. K. Hartmann und F. Meyer. Preußische Geologische Landesanstalt. J. S. Joffe und L. T. Kardos. R. Rinne. N. Gaudenzi. H. J. Hardon

Seite

und W. Wirjodihardjo. A. Quartaroli. J. G. Maschhaupt und J. ten Have. H. B. Hutchinson und K. Mc Lennan. S. Mautner. P. Köttgen. G. Deines und R. Kleinschmit. G. Deines. E. A. Fieger, J. Gray und J. F. Reed. J. Lavollay. V. Neugebauer. V. Gössl. J. di Gleria. G. Pichard. F. Terlikowsky, S. Sozánski und B. Nowicki. V. Subrahmanyan, Y. V. Narayanayya und K. Bhagvat. J. E. Adams. S. Martin und G. Griffith. C. R. H. Iyer und R. Rajagopalan. A. Sreenivasan. K. Simon. E. Jung. A. Th. Tjulin. G. J. Bouyoucos. L. Wolf, H. Schlatter und W. Jung) 132

Bestimmung von Ammoniak in kleinen Substanzmengen (F. Alten und E. Hille) 154

Futtermittel (H. E. Woodman und R. E. Evans. U. Weidmann und A. Metzger. Holländische Untersuchungsanstalt für Futtermittel [Wageningen]. L. V. Taylor jun.) 155

Literatur (O. Wohryzek) 225

Formsand (D. Diószeghy. K. N. Karlow) [mit 1 Abbildung] 226

Bestimmung der Bleiabgabe von Steingutglasuren mit Hilfe von Dithizon (W. Weyl und H. Rudow) 229

Bestimmung der Entflammungstemperaturen fester Materialien (C. R. Brown) 231

Bestimmung von Trinitrophenol in technischer Pikrinsäure (N. J. Ugnjatschew und D. A. Richter) 305

Feuerfeste Materialien (E. K. Keler und A. I. Sacharow. J. Ostoschewski. D. N. Polubojarinow und O. N. Gratschewa. W. Streletz. A. I. Scharfstein und E. I. Cheifetz) 306

Prüfung von Sanden (W. W. Ssurowzew und A. S. Rasorenow) 308

Zinkbestimmung in Böden (H. M. Boggs und A. O. Alben). 308

Fischmehl (F. Haun und F. W. Müller. O. Bähr und O. Wille) 309

Bestimmung von Strychnin in Strychningetreide (J. Krauss) . 312

Bestimmung von Gossypol in Baumwollsamenmehl (F. H. Smith und J. O. Halverson. F. E. Carruth. J. O. Halverson und F. H. Smith) 313

Literatur (F. Kollmann) 443

Kraftstoffe (J. Poljakin. F. Lang. A. F. Dobrjanski und N. T. Tichonow-Dubrowski. M. Marder. W. W. Scheumann. B. Carli. W. Zwieg und F. Kossendey. W. Dellmeier. A. Hagemann und Th. Hammerich. P. Woog, J. Givaudon und A. Chmelewsky. K. R. Dietrich und H. Graßmann. L. Boisselet und M. Rachkani. P. Woog, J. Givaudon und R. Sigwalt. I. M. Kljatzkin. R. Büll) 444

Schmiermittel (A. Hagemann. G. Smyschljajew. C. W. Mc Connell, R. E. Dunham und J. S. Stewart. I. A. Ebaugh. K. Noack. F. Spausta. F. Schmeling. E. Graefe. J. G. Ssemenido und B. B. Kroll) 448

Bitumina (P. Kaunert und E. Florian. A. B. C. Licence. E. W. Woitowa. J. Cságoly. H. Kresse. A. Holmes, J. O. Collins und W. C. Child. H. Mallison. L. Guchman und S. Tassalowa. J. H. Bruun und L. W. Claffey) . . 453

Mineralöl (A. Zwergal. I. L. Blum. P. Woog, J. Givaudon, F. Dayan und Anna Bidet. A. Maillard und A. Acker. H. Steinbrecher und Kühne. E. H. Selvey) 455

Seite

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius.

Gehaltsbestimmung von Alkaloiden in Drogen und Tinkturen (H. G. Dekay und C. B. Jordan. M. D. Evans und E. D. Davy. J. Opieńska-Blauth) 78

Tabletten (L. C. Dick. H. J. van Giffen. G. H. Elliot. V. Coffman. I. S. Shupe. K. Wischnewska) 79

Kosmetika (C. Griebel und F. Weiß. R. Viollier und J. Studinger. C. Naegeli und Helena Kaltman. H. Pincass. A. Langer) 157

Bestimmung von Citronellal in Javacitronenöl (P. A. Rowaan und D. R. Koolhaas) 160

Lebertran (Pharmazeutischer Unterausschuß der englischen Pharmacopoe-Kommission. F. H. Dyer und F. Wokes. B. Bleyer, F. Schlemmer und W. Müller-Parcham. B. und H. v. Euler. M. E. Koeppel. A. D. Holmes und F. Tripp. A. Taub. K. Száhlender. B. Grodman. M. Mottier) 376

Literatur (K. Winterfeld) 456

Gehaltsbestimmungen pharmazeutischer Präparate (A. Ionesco-Matiu und A. Popesco. K. Rähesoo. G. Weißmann. L. M. Mundy und Clarice W. S. Rix. W. R. Heading. C. H. Hampshire und G. R. Page. W. J. Beardsley und B. H. Styles. F. Vieböck. L. W. Winkler. Elisabeth Tornow. F. Reimers. Ph. Horkheimer. R. S. Roe. H. Brindle. F. Vieböck und Cornelia Brecher) 457

Arsen (A. Smirnowa. G. Weißmann und S. Babitsch) . . 464

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin. W. Fischbach.

Bestimmung des C-Vitamins in tierischen Flüssigkeiten (K. Wachholder und P. Hamel. A. E. Correns. A. Fujita und T. Ebihara. Marie van Eekelen, A. Emmerie und L. K. Wolff. A. Elmby und T. K. With. H. Lund und H. Lieck. W. Neuweiler. S. W. Johnson und S. S. Zilva. R. Ammon) 233

Bestimmung von Schwermetallen in der Netzhaut und der Aderhaut (E. Baroni. W. Geilmann und K. Brünger. Hellmut Fischer) 240

Bestimmung der Citronensäure in biologischem Material (G. W. Pucher, Caroline C. Sherman und H. B. Vickery. G. W. Pucher, H. B. Vickery und A. J. Wakeman) 314

Bestimmung von Blei in tierischem Material (H. Kraft-Ström, K. Wülfert und O. Sydnes. F. Morton. J. R. Ross und C. C. Lucas) 316

Bestimmung von Zink in biologischen Stoffen (H. Lux) . . . 320

Bestimmung einiger tierischer und pflanzlicher Farbstoffe in biologischem Material (A. J. L. Terwen. H. N. Naumann. W. Kerppola. L. Jendrassik und R. A. Cleghorn. S. W. Clausen und A. B. Mc Coord) 379

Kreatininbestimmung (S. R. Benedict und J. A. Behre) . . . 384

Eine auf neuer Grundlage beruhende Methode zur Bestimmung der Verdorbenheit von Fleisch, Fisch und Fett.

Von

R. Strohecker, R. Vaubel und H. Kirchberg[1]).

Mitteilung aus dem Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a. M.

[Eingegangen am 10. Juli 1937.]

Die bisherigen Methoden zum Nachweis der Fäulnis von Warmblüterfleisch und Fischfleisch beruhten z. T. auf der Feststellung der äußeren Beschaffenheit, die in Verbindung mit den chemischen oder chemisch-physikalischen Prüfungen einerseits und Prüfungen, die auf der Anwesenheit von Bakterien und Fermenten beruhten, andererseits einige Anhaltspunkte für die Frischebeurteilung des Fleisches lieferte. Bei den chemischen, bezw. chemisch-physikalischen, Methoden handelt es sich in der Hauptsache um die Feststellung der Reaktion des Fleisches gegen Lackmus, um die Bestimmung der p_H-Stufe und ferner um die qualitative und quantitative Bestimmung des gebildeten Ammoniaks. Bei den auf bakterieller Grundlage beruhenden Verfahren sind die Methoden von J. Tillmans, R. Strohecker und W. Schütze[2]), die die Sauerstoffzehrung, die Nitratzehrung sowie die Reduktion von Methylenblau zur Feststellung des Frischezustandes von Fleisch herangezogen haben, zu erwähnen. J. Tillmans, P. Hirsch und A. Kuhn[3]) haben zum erstenmal die Grundlagen der genannten Methoden verlassen und die Fäulnis des Fleisches dadurch bestimmt, daß sie die in sich zersetzendem Fleisch gebildeten flüchtigen Fettsäuren erfaßten und der Menge und dem Molekulargewicht nach bestimmten. Fast allen Methoden hafteten gewisse Mängel an. Diese Mängel beruhten z. T. darauf, daß die Zersetzung des Fleisches vorwiegend bakterieller Art ist, wodurch die eintretenden Umsetzungen je nach der Art der zufällig wirksamen Bakterien reichlich verschieden ausfallen können. Das gilt vor allem für die Sauerstoffzehrung, die Nitratzehrung und die Methylenblauprobe. Aus diesem

[1]) Vorgetragen von R. Strohecker auf der 34. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Lebensmittelchemiker in Frankfurt a. M. am 5. Juli 1937. — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **42**, 65 (1921); vergl. diese Ztschrft. **73**, 90 (1928). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **53**, 44 (1927).

Grunde hat J. Tillmans von vornherein darauf hingewiesen, daß diese Methoden nur gemeinsam angewendet von Wert sind. Bei der Methode von Tillmans-Kuhn, bei der ein von Eiweiß befreiter Fleischauszug der Destillation unterworfen wird, spielt die bakterielle Zersetzung nur eine sekundäre Rolle. Es werden hier die bei der Eiweißzersetzung gebildeten Fettsäuren, also chemische Prozesse, in den Vordergrund gerückt.

Verschiedentlich sind die vorgenannten Methoden der Kritik unterworfen worden. So hat neuerdings A. Zwilling[1]) festgestellt, daß von den genannten Methoden mit Ausnahme der Tillmans-Kuhn-Methode, die der Verfasser offenbar nicht gekannt hat, nur die Ermittlung des Ammoniaks nach der Magnesiaprobe, die Benzidinprobe und die Neßler-Reaktion geeignete Grundlagen für die Frischebeurteilung des Fleisches darstellen. Nach diesem Autor kann auch die p_H-Bestimmung nicht als geeignete Grundlage für die Beurteilung der Frische eines Fleisches herangezogen werden.

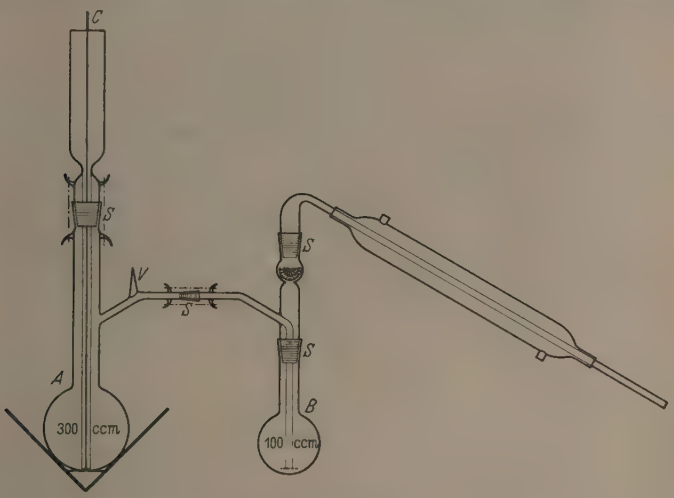
Ausgehend von dem Gedanken, daß bei der Fleischfäulnis riechende Stoffe, also flüchtige Verbindungen, entstehen, haben wir bei unseren Versuchen an die Methode von Tillmans-Kuhn, die sich ja auch der flüchtigen Fettsäuren bedient, angeknüpft. Zur Erfassung der flüchtigen Aromastoffe unterwirft man das Fleisch nach unserer Methode der Wasserdampfdestillation und fängt die Aromastoffe mit dem wäßrigen Destillat auf. Vorarbeiten in dieser Hinsicht liegen vor von J. Mayrhofer[2]) und G. Issoglio[3]), die auf dem Gebiet der Fettzersetzung ähnlich gearbeitet hatten. Es trat nun die Frage an uns heran, wie man die Menge der flüchtigen Stoffe erfassen könnte. Wir haben zunächst versucht, in Angleichung an die Methode von Issoglio, der die Wasserdampfdestillate der Fette mit Permanganat in saurer Lösung behandelt, gleichfalls mit Permanganat in saurer Lösung zu titrieren. Unter geringfügiger Abänderung der Permanganattitration, die später beschrieben werden soll, haben wir hierbei auch recht befriedigende Werte erzielt. Ein Nachteil beruhte jedoch auf der geringen Haltbarkeit der Permanganatlösung, die gewöhnlich schon nach einem Tag einen braunen Rückstand absetzte und deshalb im Titer nachließ. Auch die Destillation selbst bot anfänglich einige Schwierigkeiten. Das lästige Schäumen des Fleisches wurde durch Zusatz von kolloidem dialysiertem Eisenhydroxyd ausgeschaltet, soweit es sich um Warmblüterfleisch handelte.

Nachstehend zunächst die genaue Methode, die unseren Versuchen zugrunde gelegt worden ist:

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 148 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **1**, 552 (1889); vergl. diese Ztschrft. **39**, 333 (1900). — [3]) Giorn. Farm. Chim. **65**, 241, 281, 321 (1916); vergl. diese Ztschrft. **92**, 314 (1933). Giorn. Farm. Chim. **66**, 245, 273 (1917).

Die Apparatur (Abb. 1) wurde zunächst in peinlichst sauberem Zustand zusammengebaut; dann wurde bei abgestelltem Kühlwasser gründlich Wasserdampf hindurchgeleitet. Alsdann wurden 10 *g* des mit der Fleischhackmaschine zerkleinerten Fleisches auf einer einfachen Waage in den Kolben B eingewogen und mit 10 *g* doppelt destilliertem Wasser ½ Stde. stehen gelassen. Daraufhin wurde dialysierte Eisenlösung (5 *ccm*) zugesetzt, die Apparatur[1]) geschlossen und die Destillation eingeleitet. Der Kolben B wurde bei den Versuchen an Fleisch und Fisch mit einem kleinen Flämmchen erhitzt. Um den Siedeverzug des Wassers in Kolben A zu vermeiden, stellt man eine Siedecapillare C durch die



A = Wasserdampfentwickler, B = Destillationskolben, C = Capillare, V = Ventil, S = Normalschliffe.

Abb. 1.

Zugießröhre in das Wasser. Im ganzen werden 30 *ccm* Destillat aufgefangen, wobei man darauf zu achten hat, daß keine Fleischlösung in den Kühler gelangt, da hierdurch selbstverständlich erhebliche Fehler bedingt sind.

Zur Reinigung wurden der Kolben B und das Dampfeinleitungsrohr gründlich mit heißem Wasser ausgespült und mit rauchender Salpetersäure gefüllt stehen gelassen.

Das Destillat wurde teilweise auf die Gegenwart bestimmter Stoffe geprüft, teilweise wurde es analog der Permanganattitration bei Wasser mit einer sauren Permanganatlösung behandelt. Was die qualitativen

[1]) Zu beziehen durch die Firma Willi Fischer, Frankfurt a. M., Robert Mayer-Straße 6.

Reaktionen angeht, so haben wir das Destillat in den meisten Fällen auf Ketone und Aldehyde geprüft. Positive Aldehydreaktionen wurden nie erhalten. Die Ketonreaktion war bei verdorbenem Fleisch meist sehr schwach positiv.

Die Titration wurde in folgender Weise durchgeführt:

30 *ccm* des Destillates wurden mit 10 *ccm* — bei stärker zersetzten Fleischproben mit 20 *ccm* — 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung (siehe unten) 10 min in schwachem Sieden gehalten. Zu der noch heißen Lösung wurden 10 *ccm* 0,1 n-Oxalsäurelösung gegeben, wobei Entfärbung eintrat. Nunmehr wurde mit Kaliumpermanganat bis zum Auftreten der Rosafärbung titriert. In derselben Lösung bestimmte man hierauf den Titer der Permanganatlösung in üblicher Weise.

Außer dem in dieser Weise ermittelten Verbrauch an Permanganatlösung wurden noch Wasser- und Fettgehalt der fraglichen Fleischprobe, letzterer nach dem Verfahren von J. Großfeld[1]), ermittelt. Die von uns vorgeschlagene Oxydationszahl des Fleisches stellt nämlich den auf 100 *g* fettfreie Trockenmasse umgerechneten Permanganatverbrauch dar. Diese Umrechnung war notwendig, da ja als Quelle der Zersetzungsprodukte in den Destillaten in erster Linie die Eiweißstoffe des Fleisches und nicht die Fettstoffe anzusehen sind.

Die verwendete Permanganatlösung wurde durch Auflösung des Kaliumpermanganats in Wasser unter Zusatz von 40 *ccm* konz. Schwefelsäure und Auffüllung auf ein Liter hergestellt. Um möglicherweise vorhandene organische Stoffe zu beseitigen, wurde $^1/_2$ Stde. am Rückflußkühler gekocht und nach dem Abkühlen durch Asbest filtriert. Da sich hierbei etwas Kaliumpermanganat zersetzt, ist es nötig, für 1 *l* 0,1 n-Lösung 4,4 *g* und für 1 *l* 0,01 n-Lösung nur 0,35 *g* anzuwenden. Diese so bereitete saure Permanganatlösung war nicht sehr lange haltbar. Aus diesem Grund haben wir, wie später mitgeteilt wird, die Permanganatlösung neuerdings bei Fettuntersuchungen durch Verwendung von Hypochloritlauge ersetzt. Bei Fleischuntersuchungen scheint jedoch die Oxydationszahl (Permanganattitration) der Chlorzahl (Hypochloritttitration) überlegen zu sein.

Wir haben nun eine Reihe von Ochsen-, Schweine- und Kalbfleischproben in gehacktem Zustand mit Hilfe dieses Verfahrens untersucht, und zwar derart, daß wir die Oxydationszahl nach ein, zwei, drei, vier usw. Tagen festgestellt haben. Die Fleischsorten wurden in gehacktem Zustand aufbewahrt und vor der Probenahme jeweils gründlich durchgemischt. Gleichzeitig wurde die Beschaffenheit der Fleischprobe genauestens geprüft und festgelegt. Die Tab. I (S. 5) gibt über unsere Versuche Aufschluß. Neben der Oxydationszahl, die sich ja aus der

[1]) Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel, S. 18 (1927).

Permanganattitration errechnet, haben wir gleichzeitig auch den p_H-Wert des Fleisches, bezw. eines wäßrigen Fleischauszuges, mit Hilfe der sehr brauchbaren Gerberschen p_H-Apparatur ermittelt. Für die p_H-Bestimmung haben wir 10 *g* gehacktes Fleisch mit 10 *ccm* Wasser angerührt und nach ½ Stde. abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Messung verwendet. Die erhaltenen Oxydationszahlen der nach Geruch und Aussehen als frisch zu bezeichnenden Fleischproben lagen niemals über 20. Dagegen zeigten schweißige oder verdorbene Fleischproben sehr hohe Oxydationszahlen, meist über 30, so daß man mit Recht ein Fleisch als verdorben ansprechen kann, wenn die nach der genannten Methode erhaltene Oxydationszahl den Wert von 30—40 übersteigt.

Tabelle I.

Ochsen(Rind)-Fleisch.

Nr.	Fleischart, Aufbewahrungsart und Temperatur	Alter (Tage)	Geruch	Verbrauch an 0,1n-$KMnO_4$-Lösung, berechnet auf 100 *g* fettfreie Trockensubstanz *ccm*	p_H-Wert
1	Hackfleisch in offener Schale bei 21°	1	normal	9,6	6,18
		2	schweißig	60,7	6,4
		3	faulig	77,8	6,58
2	Hackfleisch in geschlossenem Glas bei 21°	1	normal	9,6	6,18
		2	schweißig	80,5	6,42
		3	faulig	93,4	6,6
3	Hackfleisch in offener Schale bei 23 bis 25°	1	normal	19,7	6,20
		2	schweißig	68,0	6,48
		3	faulig	86,3	6,52
4	Hackfleisch in geschlossenem Glas bei 23 bis 25°	1	normal	19,7	6,20
		2	schweißig	49,7	6,4
		3	faul	61,0	6,43
5	Hackfleisch in offener Schale bei 8°	1	normal	14,9	6,16
		2	etwas schweißig, noch genießbar	29,4	6,3
		3	faulig	89,5	6,48
		4	faulig	99,6	6,6
6	Hackfleisch in geschlossenem Glas bei 8°	1	normal	14,9	6,16
		2	schweißig	36,4	6,29
		3	faulig	74,9	6,53
		4	faulig	81,5	6,57

Im Gegensatz zu A. Zwilling und in Übereinstimmung mit R. Herzner und O. Mann[1]) stellten wir fest, daß die p_H-Stufe sehr wohl auch zur Beurteilung des Frischezustandes des Fleisches herangezogen werden kann. Frisches Fleisch zeigte am ersten Tage der Untersuchung stets p_H-Werte von 6,16—6,20, während schweißige oder schon verdorbene Fleischwaren Werte über 6,3 lieferten. Allerdings sei hervorgehoben, daß die Werte von Herzner und Mann in absoluten Zahlen etwas niedriger liegen als die von uns ermittelten p_H-Werte.

Nach diesen Befunden kann man also die Oxydationszahl als eine Schnellbestimmung für eine eingetretene Zersetzung des Warmblüterfleisches heranziehen. Auch die p_H-Bestimmung gibt einen Anhaltspunkt bei der Frischebeurteilung.

Bei Wurstwaren führte die angegebene Methode zur Bestimmung der Oxydationszahl nicht zum gewünschten Ziel. Bei der Aufbewahrung an der Luft trocknen besonders die gekochten Würste an der Schnittfläche stark ein. Die gebildete trockene äußere Schicht bildet dann einen Schutz gegen das Vordringen der Zersetzung in das Innere, so daß die Würste wohl unansehnlich werden, aber nicht immer ein eigentliches Verderben zeigen. Dazu kommt, daß die Würste infolge ihres Gehaltes an Gewürzen sehr schwankende Oxydationszahlen liefern. Zur Feststellung der Verdorbenheit von Würsten kommt deshalb die angegebene Methode nicht in Frage.

Dagegen eignet sich das Verfahren sehr wohl auch zur Feststellung der Verdorbenheit von Fischfleisch. Die Übertragung der oben angeführten Methode auf Fischfleisch ist wegen des Schäumens der zerkleinerten, mit Wasser durchtränkten Masse bei der Destillation auch nach Zusatz von kolloidalem Eisenhydroxyd nicht ohne weiteres möglich. Dagegen gelingt die Wasserdampfdestillation, wenn man das Schäumen durch Zusatz von Gerbsäurelösung unterbindet. Allerdings muß dabei beachtet werden, daß Gerbsäure bei der Wasserdampfdestillation unter Umständen auch flüchtige, mit Permanganat reagierende Stoffe abgeben kann, so daß ein Blindversuch mit der angewendeten Tanninmenge nicht zu umgehen ist.

Die Bestimmung der Oxydationszahl bei Fischfleisch wird wie folgt vorgenommen: 10 *g* des mit dem Messer gut zerkleinerten Fisches werden in dem Kochkolben B mit 20 *ccm* einer 1,2%igen Gerbsäurelösung versetzt; die Mischung wird ½ Stde. stehen gelassen. Danach werden 30 *ccm* durch den Wasserdampfstrom in der oben beschriebenen Weise abdestilliert. Das Destillat wird dann mit 10 *ccm*, bei stärkerer Zersetzung des Fisches mit 20 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung versetzt und in der oben schon beschriebenen Weise (s. S. 4) 10 min in schwachem

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **52**, 215 (1926).

Sieden erhalten. Alsdann gibt man die der vorgelegten Permanganatlösung entsprechende Menge 0,1 n-Oxalsäurelösung zu, wobei wiederum Entfärbung eintritt, und titriert mit Permanganat bis zur schwachrosa Färbung. Der Faktor der Permanganatlösung wird in der oben schon beschriebenen Weise ermittelt. Durch Umrechnung der verbrauchten Anzahl *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung auf 100 *g* Trockensubstanz ermittelt man die Oxydationszahl. Der meist nur geringe Fettgehalt des Fischfleisches wurde also bei der Berechnung der Oxydationszahl vernachlässigt.

Es wurde nun mit Hilfe der angeführten Methode eine Reihe von Fischfleischproben untersucht, und zwar am ersten, zweiten, dritten, vierten usw. Tage nach beendigter Aufbewahrung des Fisches auf Eis. Die Untersuchungen wurden an Filetstücken ausgeführt, die zur Aufbewahrung von der Haut befreit worden waren. Die jeweils für die Destillation benötigte Probe wurde abgeschnitten und mit einem scharfen Messer fein zerkleinert. Wie aus der hierunter angeführten Tabelle II

Tabelle II.
Fischfleisch.

Nr.	Fischart	Alter (Tage)	Geruch	Verbrauch an 0,1n-$KMnO_4$-Lösung, berechnet auf 100 *g* Trockensubstanz *ccm*	p_H-Wert
1	Kabliau	1	normal	33,59	6,68
		2	normal	35,63	6,92
		3	faulig	69,84	7,64
2	Kabliau	1	normal	28,92	—
		2	normal	40,46	—
		3	faulig	75,62	—
3	Kabliau	1	normal	47,43	6,88
		3	nicht mehr ganz frisch	54,51	7,02
		5	faulig	79,17	7,69
4	Seelachs	1	normal	41,56	6,78
		2	normal	47,07	7,09
		3	faulig	79,95	7,53
5	Seelachs	1	normal	50,60	7,34
		2	faulig	62,41	7,68
6	Schellfisch	1	normal	46,30	6,73
		2	normal	49,21	7,07
		3	faulig	75,86	7,55

hervorgeht, liegen die Oxydationszahlen für Fischfleisch erheblich höher als diejenigen für das Warmblüterfleisch, was ja auch entsprechend dem intensiveren Geruch des Fischfleisches zu erwarten war. Frische Fische zeigten Werte von 33—50, verdorbene Fischfleischproben solche von über 60. Sehr günstig ist in diesem Fall, daß der Sprung in der Oxydationszahl von frischem Fisch zu verdorbenem Fisch, der innerhalb eines Tages vor sich geht, sehr groß ist. Werte über 60 zeigen verdorbenen Fisch an. Auch hier haben wir die p_H-Werte des Fischfleisches ermittelt und sie als charakteristische Werte zur Frischebeurteilung kennengelernt. In diesem Fall wurde das nach ½stündigem Stehen gewonnene Filtrat einer Aufschwemmung von 10 *g* des gut zerkleinerten Fisches mit 20 *ccm* Wasser gemessen. Durchweg lagen die p_H-Werte des frischen Fischfleisches höher als die des Warmblüterfleisches, es wurden nämlich p_H-Werte bis 7,34 beobachtet. Werte über 7,5 zeigen verdorbenen Fisch an.

Zusammen mit A. Tenner[1]) haben wir (R. Strohecker und R. Vaubel) auch die Oxydationszahl bei Fetten, bezw. verdorbenen Fetten, bestimmt mit dem Unterschied, daß bei Fetten nicht wie bei Fleisch oder Fisch mit einer 0,1 n-, sondern mit einer 0,01 n-Permanganatlösung gearbeitet werden mußte. Die Oxydationszahl selbst gibt jedoch in diesem Fall, wie bei Fleisch und Fisch auch, den Verbrauch an 0,1 n-Permanganatlösung für 100 *g* wasserfreies Fett an. Von einiger Bedeutung ist, daß die für die Bestimmung verwendete 0,01 n-Permanganatlösung keinen Faktor über 1,2 und unter 0,8 besitzt, da sonst die Werte sich wesentlich ändern können. Die Wasserdampfdestillation wurde wiederum mit 10 *g* Fett ausgeführt ohne weiteren Zusatz. 30 *ccm* Destillat wurden aufgefangen. Zu beachten ist, daß der Kolben B bei der Destillation nicht erhitzt wird. Die ermittelten Oxydationszahlen betrugen, wie Tab. III (S. 9) zeigt, bei frischem Öl, bei Schmalz und Butter 1,52—1,8, berechnet auf 100 *g* wasserfreies Fett. Verdorbene Fette zeigten höhere Werte, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß beim Verderben, wie ja auch der stärkere Geruch anzeigt, flüchtige niedermolekulare Bruchstücke der Glyceride entstehen. Die Destillate wurden meistens auch auf die Anwesenheit von Ketonen und Aldehyden geprüft. Folgende Reaktionen wurden ausgeführt.

1. Der Aldehydnachweis mit Schiffs Reagens[2]), wie er von C. H. Lea[3]) angegeben wird.

2. Die Reaktion von H. Kreis[4]) auf Epihydrinaldehyd nach den Angaben des gleichen Autors.

3. Die Kreis-Täufel-Reaktion[5]).

---

[1]) Dissertation, Frankfurt a. M. 1937. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 608 (1913). — [3]) Proc. Roy. Soc. of London, Ser. B, **10**, 175 (1931). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 381 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 381 (1932).

Tabelle III.
Fette.

Nr.	Fettart	Alter	Geruch	Geschmack	Oxydationszahl	Chorzahl
1	Mischöl	frisch	gut	gut	1,8	3,2
2	Erdnußöl	4 Monate	gut	gut	1,74	4,6
3	Butterfett	frisch	gut	gut	1,54	5,4
4	Cocosfett	frisch	gut	gut	1,52	4,8
5	Erdnußöl	frisch	gut	gut	0,8	—
6	Schweineschmalz	frisch	gut	gut	0,85	—
7	Margarinefett	frisch	gut	gut	1,75	—
8	Erdnußöl	1/4 Jahr	gut	gut	1,0	—
9	Olivenöl	5 Monate	gut	gut	1,25	—
10	Sojaöl	frisch	gut	gut	2,1	—
11	Palmkernfett	8 Monate	gut	gut	0,5	—
12	Butterfett	frisch	gut	gut	1,05	—
13	Erdnußöl	1 1/2 Jahr	ranzig	ranzig	15,98	13,8
14	Erdnußöl, vor Aufbewahrung		ranzig-	ranzig-		
	2 Stdn. belichtet,	1 1/2 Jahr	talgig	talgig	58,8	50,0
15	Schweineschmalz	1 1/2 Jahr	ranzig	ranzig	25,8	21,3
16	Schweineschmalz, vor Aufbewahrung		ranzig-	ranzig-		
	2 Stdn. belichtet,	1 1/2 Jahr	talgig	talgig	39,4	31,7
17	Butterfett	1 1/2 Jahr	ranzig	ranzig	8,74	14,0
18	Butterfett, 2 Stdn. belichtet,	5 Wochen	talgig	talgig	3,05	—
19	Schweineschmalz, 2 Stdn. belichtet,	5 Wochen	talgig	talgig	5,1	—
20	Sojaöl	alt	ranzig	ranzig	6,4	—
21	Erdnußöl, 2 Stdn. sonnenbelichtet,	6 Wochen	talgig	talgig	7,1	—
22	Schweineschmalz, belichtet,	4 Monate	talgig	talgig	14,25	—
23	Erdnußöl, belichtet,	5 Monate	talgig	talgig	13,55	—
24	Mohnöl	5 Monate	ranzig	ranzig	7,9	—

4. Der Ketonnachweis nach K. Täufel und H. Thaler in der Abänderung nach H. Schmalfuß[1]).

Keine dieser Reaktionen verlief parallel mit den sinnlichen Wahrnehmungen und den für die Oxydationszahl gefundenen Werten. Häufig erhielten wir eine oder auch mehrere der Reaktionen positiv bei völlig

[1]) Margarine-Industrie **25**, 215, 242 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 290 (1933).

einwandfreien Fetten, aber auch in verdorbenen Fetten wurden manchmal überhaupt keine oder nur schwache Färbungen erhalten.

Da die Permanganatlösung sich stets nach einiger Zeit zersetzte, was an einem ausgeschiedenen Bodensatz erkannt werden konnte, versuchten wir, wie schon oben angedeutet, die überdestillierten organischen Aromastoffe durch Oxydation mit Chlor zu erfassen, wobei wir uns an die Ausführung der Chlorzahlbestimmung in Wasser nach V. Froboese[1]) anlehnten. Die Bestimmung wurde in der Weise durchgeführt, daß 30 *ccm* Destillat mit 20 *ccm* einer Natriumhypochloritlösung versetzt wurden, die etwa 0,01 n war und die durch Verdünnen einer käuflichen Natriumhypochloritlösung (25° Bé) im Verhältnis 0,45 zu 100 hergestellt worden war. Die Mischung wurde 15 min in einem kräftig siedenden Wasserbad erwärmt, dann 2 min unter Leitungswasser abgekühlt, mit 10 *ccm* einer frisch bereiteten 10%igen Kaliumjodidlösung und 5 *ccm* 25%iger Salzsäure versetzt. Vor der Titration wurde die Lösung 2 min ins Dunkle gestellt. Nach Zusatz von Stärke als Indikator wurde dann das durch den Chlorüberschuß ausgeschiedene Jod mittels Thiosulfats zurücktitriert. In derselben Weise wurde ein Blindversuch durchgeführt, und zwar derart, daß man zu 20 *ccm* der Natriumhypochloritlösung 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung und 5 *ccm* 25%ige Salzsäurelösung zusetzte. Nach 2 min langem Stehen im Dunkeln wurde in derselben Weise wie oben beschrieben mit 0,01 n-Thiosulfatlösung von bekanntem Faktor zurücktitriert. Die Differenz zwischen dem Titerverbrauch des Blindversuchs und dem Titer des Hauptversuchs ergibt die Chlorzahl. Auch die Chlorzahl gibt, in Angleichung an die Oxydationszahl, den Verbrauch an 0,1 n-Lösung, bezogen auf 100 *g* wasserfreies Fett, an. Die Chlorzahlen lagen für frisches Fett etwas höher als die Permanganatzahlen. Sie betrugen etwa 3,2—5,4, während verdorbene Fette wesentlich höhere Chlorzahlen (siehe Tab. III, S. 9) lieferten, die in der Größenordnung etwa das 4—20fache der Werte der frischen Fette betrugen. Auffallend war hierbei, daß bei stark verdorbenen Fetten die Chlorzahl an sich niedriger war als die Oxydationszahl, während, wie oben erwähnt, bei frischen Fetten die Chlorzahl höher ist als die Oxydationszahl.

Die Bestimmung der Verdorbenheit von Fleisch, Fisch und Fett nach der beschriebenen Methode ist insofern von besonderer Bedeutung, als dieses Verfahren auf die Stoffe zurückgeht, die auch für die rein äußerlich-sinnliche Erkennung der Zersetzung als Grundlage dienen. Es ist schon wiederholt in der Literatur auf die überaus große Empfindlichkeit unseres Geschmacks und Geruchs hingewiesen worden. Ihre Empfindlichkeit dürfte wohl kaum durch chemische Methoden erreicht werden können. Trotzdem erscheint es notwendig, die Geschmacks- und Geruchsbefunde des einzelnen Prüfers durch objektive Feststellungen

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **61**, 197 (1922).

zu stützen. In diesem Sinn sind auch die vorstehenden Ausführungen zu verstehen. Nach unseren Erfahrungen lieferten die früheren Methoden zur Bestimmung der Verdorbenheit von Fleisch und Fischen zwar Anhaltspunkte bei weit fortgeschrittener Zersetzung, bei den Zersetzungsanfängen ergaben sie jedoch, vielleicht mit Ausnahme gewisser Methoden zur Feststellung der Verdorbenheit von Fetten (Kreis-Täufel-Reaktion), unsichere oder negative Werte. Die Methode der Oxydationszahl gestattet aber wegen des im Umschlag feststellbaren Sprunges in gewisser Hinsicht eine quantitative Erfassung der Verdorbenheit, selbst wenn man die möglichen Schwankungen berücksichtigt.

Die erfolgreiche Ermittlung der Aromastoffe bei Fleisch, Fisch und Fett läßt uns erhoffen, daß die Methode auch bei anderen Lebensmitteln zur Feststellung der jeweiligen Aromastoffe zum Ziele führt. Wir befassen uns z. Z. mit Versuchen über die Aromastoffe von Milch, Butter, Rahm und anderen Lebensmitteln und hoffen, demnächst über unsere Ergebnisse berichten zu können.

Nachweis und halbquantitative Bestimmung der Borsäure mit Hilfe des Curcuma-Farbstoffs in stark saurer Lösung.

Von

Harald Schäfer, Jena.

[Eingegangen am 28. Juni 1937.]

Die bekannte Reaktion, die die Borsäure beim Eintrocknen mit dem Farbstoff der Curcuma-Wurzel liefert, gehört zu den am meisten angewendeten Nachweisreaktionen der Borsäure. Nur wenig bekannt geworden ist es aber, daß die Borsäure mit dem Curcuma-Farbstoff unter geeigneten Versuchsbedingungen schon ohne Eintrocknung eine sehr empfindliche Reaktion gibt. Das Nachweisverfahren beruht darauf, daß sich die Farbe des Curcuma-Farbstoffs in stark saurer Lösung bei Borsäurezusatz von Gelb nach Rot verändert.

W. Vaubel und E. Bartelt[1]) erwähnten bereits in ihrer Arbeit über den Nachweis und die Bestimmung der Borsäure, daß diese auf Curcuma-Papier bei Gegenwart von Schwefelsäure schon ohne Trocknung eine Braunfärbung hervorruft. Nach F. P. Treadwell[2]) tritt diese Reaktion ein, wenn viel Borsäure zugegen ist. G. Halphen[3]) führte die Reaktion in salzsaurer Lösung durch. Er isolierte die Borsäure durch Destillation als Methylester, fing diesen in 0,2 *ccm* n-Natronlauge auf, dampfte ein und löste den Rückstand in einem Gemisch von 1 *ccm*

[1]) Chem. Ztg. **29**, 629 (1905). — [2]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I, 14. Aufl., S. 364 (1930). — [3]) Ann. falsific. 8, 1 (1915); durch Chem. Zentrbl. **86**, II, 758 (1915).

Wasser und 2 *ccm* Salzsäure. Danach setzte er Curcuma-Lösung zu und beurteilte die Färbung des Gemisches an Hand einer in gleicher Weise hergestellten Vergleichsskala. Auf diese halbquantitative Weise ermittelte er Mengen zwischen 8,8 und 88 γ Bor.

Die vorliegende Arbeit diente dem ausführlichen Studium dieser Reaktion zur Feststellung der günstigsten Arbeitsbedingungen für die Erzielung der größten Nachweisempfindlichkeit und zum Nachweis sowie zur halbquantitativen Bestimmung der Borsäure ohne Destillation[1]) bei Gegenwart fremder Stoffe.

Reagenzien.

1. Salzsäure, konzentriert, pro anal., Merck.
2. Phosphorsäure (D 1,70) pro anal., Kahlbaum.
3. Die verwendeten Borsäurelösungen wurden hergestellt durch Verdünnen einer wäßrigen Borsäurelösung, deren Gehalt in bekannter Weise durch Titration ermittelt worden war.
4. Curcuma-Lösung: 0,5 *g* gepulverte Curcuma-Wurzel wurden mit 20 *ccm* Eisessig ½ Stde. am Rückflußkühler gekocht; sodann wurde filtriert und das Filtrat mit Eisessig auf 100 *ccm* gebracht.

Gerätschaften.

1. Für die Tüpfelreaktionen wurde die Jenaer Glastüpfelplatte verwendet, die gegen weißen Untergrund betrachtet wurde. Alle Reaktionen wurden in den kleinsten, besonders tiefen Tüpfellöchern am Rand der Tüpfelplatte vorgenommen.
2. Für die Reagensglasproben dienten Reagensgläser aus Jenaer Fiolaxglas mit 8 *mm* lichtem Durchmesser und etwa 70 *mm* Länge (Inhalt etwa 3 *ccm*) und solche mit 13 *mm* lichtem Durchmesser und etwa 130 *mm* Länge (Inhalt etwa 15—16 *ccm*).
3. Zum Abmessen der Tropfen für die Tüpfelreaktionen wurde eine in 0,001 *ccm* geteilte Meßpipette mit 0,1 *ccm* Gesamtinhalt verwendet.

Nachweis der Borsäure.

Gibt man zu konz. Salzsäure Curcuma-Lösung, so färbt sich das Gemisch rot. Bei Wasserzugabe geht die rote Farbe allmählich in Gelb über. Man beobachtet etwa folgende Skala, deren Farbton natürlich auch von der angewendeten Curcuma-Menge und der Schichtdicke der Lösung (in diesem Fall 25 *mm*) abhängig ist (Tab. I, S. 13).

[1]) Diese Untersuchungen wurden zum großen Teil bereits im Jahre 1933 vorgenommen, konnten wegen Zeitmangel aber erst jetzt abgeschlossen werden. In einer späteren Arbeit soll auch über ein Verfahren zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung der Borsäure berichtet werden.

Tabelle I.

	Wasser *ccm*	Farbe
A 20 *ccm* konz. Salzsäure + 1 *ccm* Curcuma-Lösung	—	bläuliches Rot
B „	+ 5	reines Rot
C „	+ 10	helleres Rot
D „	+ 15	orange
E „	+ 20	orangegelb
F „	+ 25	bräunlichgelb

Wird zu einer dieser mit Wasser verdünnten Lösungen eine borhaltige Probe gegeben, so beobachtet man eine rückläufige Farbänderung nach Rot. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist dabei — wie später noch gezeigt wird — in Lösungen mit größerem Salzsäuregehalt (z. B. C) größer als in schwächer saurer Lösung. Kommt es aber nicht so sehr auf den Nachweis geringster Borspuren als vielmehr auf die Schätzung der vorhandenen Bormenge an, dann arbeitet man besser in weniger stark saurer Lösung (z. B. E). Man erhält dann mit gestaffelten Borgehalten eine bessere Farbton-Abstufung, wodurch die Genauigkeit der Schätzung wesentlich erhöht wird (in stark saurer Lösung bei Borsäurezugabe Änderung von Hellrot nach dunklerem Rot, in schwächer saurer Lösung aber Änderung von Gelb nach Rot).

Bei Ausführung der Bor-Reaktion in weniger stark saurer Lösung auf der Glastüpfelplatte erhält man die Färbungen der Tab. II. Dabei wurde zunächst 1 *ccm* der wäßrigen Borsäurelösung mit 1 *ccm* Salzsäure vermischt; davon wurden dann 0,040 *ccm* auf der Glastüpfelplatte mit 0,010 *ccm* Curcuma-Lösung zur Reaktion gebracht. (Natürlich kann man auch 0,020 *ccm* der wäßrigen Lösung mit 0,020 *ccm* Salzsäure auf der Tüpfelplatte vermischen und mit Curcuma-Lösung versetzen.)

Tabelle II.

γ B_2O_3/1 *ccm* Probelösung	γ B_2O_3 in der Tüpfelprobe	Färbung
1000	20	rot
500	10	orangerot
300	6	rötlich orange
200	4	orange
100	2	gelblich orange
50	1	gelborange
0	0	gelb

Auf diese Weise ist 1 γ $B_2O_3 = 0{,}31$ γ B in 0,020 *ccm* Probelösung nachweisbar. Das entspricht für B_2O_3 einer Grenzkonzentration von 1:20000 und, auf B berechnet, einer Grenzkonzentration von 1:64000.

Bei Ausführung der Reaktionen in den kleineren Reagensgläsern verfährt man so, daß man 1 *ccm* der neutralen Probelösung mit 1 *ccm* Salzsäure und 0,1 *ccm* Curcuma-Lösung vermischt. Auf diese Weise erhält man eine ähnliche Farbtonskala wie auf der Tüpfelplatte. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt hier bei 25 γ $B_2O_3 = 7{,}8$ γ B/*ccm*, also bei einer Grenzkonzentration für B_2O_3 von 1:40000 und für B von 1:128000.

Wie bereits erwähnt, kann die Empfindlichkeit der Reaktion durch Anwendung größerer Salzsäuremengen wesentlich gesteigert werden. Bei der jetzt folgenden Versuchsreihe wurde 1 *ccm* der neutralen Borsäurelösung mit 2 *ccm* konz. Salzsäure vermischt. Davon wurden 0,040 *ccm* auf der Tüpfelplatte mit 0,010 *ccm* Curcuma-Lösung versetzt. Die Tab. III zeigt die so erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle III.

γ B_2O_3/1 *ccm* Probelösung	γ B_2O_3 in der Tüpfelprobe	Färbung
20	0,27	rot
10	0,13	↑
5	0,067	|
2	0,027	rötlich braun
0	0,000	gelbbraun

Auf diese Weise waren in der Tüpfelprobe 0,027 γ $B_2O_3 = 0{,}0084$ γ B nachweisbar[1]). Grenzkonzentration für $B_2O_3 = 1:500000$, für B = 1:1600000.

Bei Ausführung der Reaktionen im Reagensglas mit 1 *ccm* Probelösung, 2 *ccm* Salzsäure und 0,30 *ccm* Curcuma-Lösung wird die gleiche Grenzkonzentration erreicht. (Nachweisbarkeitsgrenze 2 γ $B_2O_3 = 0{,}62$ γ B/1 *ccm*; Grenzkonzentration für $B_2O_3 = 1:500000$, für B = 1:1600000.)

An Stelle von Salzsäure kann auch Phosphorsäure verwendet werden. Beim Arbeiten unter geeigneten Konzentrationsverhältnissen wurden etwa die gleichen Empfindlichkeiten erreicht wie mit Salzsäure. Die Anwendung von Salzsäure ist aber deshalb der der Phosphorsäure vorzuziehen, weil mit ihr die Reaktion fast augenblicklich erfolgt, während

[1]) Die kleinste, mit Hilfe der bekannten Eindampfprobe eben noch nachweisbare Menge B_2O_3 beträgt nach Treadwell 2γ. Nach F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (1931), sind auf Curcuma-Papier 0,02 γ B (= 0,064 γ B_2O_3) bei einer Grenzkonzentration von 1:2500000 nachweisbar.

bei Phosphorsäure eine längere Wartezeit (wenigstens 10 min) bis zur Erreichung des endgültigen Farbtons erforderlich ist.

Bei Verwendung von Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure liefert Borsäure die gleiche Reaktion. Die Empfindlichkeit hierfür wurde aber nicht bestimmt.

Halbquantitative Borsäurebestimmung.

Stellt man auf der Tüpfelplatte oder in Reagensgläsern eine Vergleichsskala, etwa wie sie in der Tab. II (S. 13) angegeben worden ist, mit gestaffelten Borsäuremengen her, so kann man den ungefähren Borsäuregehalt unbekannter Proben durch Vergleichen mit dieser Skala abschätzen (ähnlich arbeitete G. Halphen). Hierfür verwendet man, wenn der Borsäuregehalt der Proben es gestattet, Mischungen mit nicht zu viel Salzsäure, um möglichst große Farbtonunterschiede zu erhalten. Bei Ausführung der Reaktionen auf der Glastüpfelplatte gemäß Tab. II (S. 13) unter Verwendung einer ebensolchen Vergleichsskala auf einer zweiten Tüpfelplatte erhielt ich die in der Tab. IV zusammengefaßten Ergebnisse. (Bei Untersuchung der Proben blieben mir deren Borgehalte unbekannt, sodaß jede persönliche Beeinflussung ausgeschlossen war.)

Tabelle IV.

γ B_2O_3 gegeben		γ B_2O_3 gefunden	
je *ccm*	in der Tüpfelprobe (0,020 *ccm*)	je *ccm*	in der Tüpfelprobe (0,020 *ccm*)
900	18	800—900	16—18
440	8,8	450	9
275	5,5	300	6
120	2,4	130	2,6
60	1,2	50	1

Die Ergebnisse zeigen, daß auf diese Weise recht genaue Bestimmungen möglich sind. Dies kommt daher, daß solche Schätzungen bei Proben, die sich, wie im vorliegenden Fall, nicht nur in der Intensität der Färbung, sondern auch im Farbton unterscheiden, besonders genau vorgenommen werden können. Im allgemeinen wird man mit Abweichungen von $\pm 10\%$ zu rechnen haben.

Ähnlich gute Ergebnisse konnten bei Reagensglasproben erhalten werden (1 *ccm* Probelösung + 1 *ccm* konz. Salzsäure + 0,1 *ccm* Curcuma-Lösung; Vergleichslösungen mit 1000, 500, 300, 200, 100, 50 und 0 γ B_2O_3). Hierbei wurden die gleichen Probelösungen wie bei den Tüpfelanalysen untersucht (Tab. V).

Tabelle V.

Gegeben γ B_2O_3	Gefunden γ B_2O_3
900	800—900
440	400
275	250
120	140
60	65

Die Borsäure-Curcuma-Reaktion bei Gegenwart fremder Stoffe.

Die bisherigen Versuche wurden mit reinen Borsäurelösungen vorgenommen. Über den Ausfall der Reaktion bei Gegenwart fremder Stoffe gibt die Tab. VI Auskunft.

Tabelle VI.

1 *ccm* Lösung (enthaltend B_2O_3 und den jeweilig zugesetzten Stoff) + 1 *ccm* konz. Salzsäure + 0,1 *ccm* Curcuma-Lösung. Beobachtet wurde in einer Schichtdicke von 13 *mm* (Reagensglas).

γ B_2O_3	Zugesetzter Stoff γ	Ausfall der Reaktion	Farbton der Probe
—	—	—	gelb
40	—	+	orange
„	20000 NaCl	+	„
„	20000 KCl	+	„
„	20000 $MgSO_4 . 7 H_2O$	+	„
„	20000 $CaCl_2$	+	„
„	20000 $SrCl_2$	+	„
„	20000 $BaCl_2 . 2 H_2O$	+	„
„	20000 $ZnSO_4 . 7 H_2O$	+	„
„	20000 $CdCl_2$	+	etwas rötlicher orange
„	20000 $PbCl_2$	+	orange
„	20000 $KAl(SO_4)_2 . 12 H_2O$	+	„
„	20000 Na_2SO_4	+	„
„	20000 $NaH_2PO_4 . H_2O$	+	etwas rötlicher orange
„	20000 NaBr	+	„ „ „
„	20000 $(NH_4)_2C_2O_4 . H_2O$	+	„ „ „
„	20000 $NaC_2H_3O_2 . 3 H_2O$	+	orange
„	2000 NH_4F	+	gelborange
„	2000 $K_2SiO_3 . H_2O$	+	orange
„	20000 $NaNO_3$	(+)	orange, aber stark verblaßt
„	20000 NH_4NO_3	(+)	„ „ „ „
„	20000 $KClO_3$	—	Farbstoff zerstört
„	20000 $NaNO_2$	—	„ „
„	2000 TiO_3 als $Ti(SO_4)_2$	—	schwärzlich braun (Ti-Reaktion)
„	2000 ZrO_2 als $ZrOCl_2$	—	intensiv orange-gelb (Zr-Reaktion)
„	1700 MoO_3 als $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	-	schmutzig orange (Mo-Reaktion)
„	826 WO_3 als Na_2WO_4	—	blaß schwarz-rot (W-Reaktion)

Aus dieser Zusammenstellung erkennt man folgendes:

1. Fluorid behindert die Reaktion, läßt aber 40 γ B_2O_3/*ccm* noch einwandfrei erkennen.
2. Durch oxydierend wirkende Stoffe wird der Curcuma-Farbstoff zerstört.

3. Titan, Zirkon, Molybdän und Wolfram geben (ebenso wie bei der bekannten Borsäureprobe durch Eindampfen nach Zusatz des Curcuma-Farbstoffs, bezw. durch Trocknen des Curcuma-Papiers) ebenfalls eine Reaktion mit Curcuma. Größere Mengen dieser Stoffe verhindern dadurch die Erkennung kleiner Borsäuremengen. Eine Verwechslung dieser Färbungen mit der Borsäurereaktion ist aber nicht möglich.
4. Alle anderen zugesetzten Stoffe stören den Borsäurenachweis nicht.

Die zum Teil beobachteten etwas rötlicheren Farbtöne verursachen selbst bei den halbquantitativen Bestimmungen nur Abweichungen innerhalb der dort gegebenen Fehlergrenze. Bemerkenswert ist, daß auch Phosphatzusatz die Reaktion nicht wesentlich beeinflußt[1]).

Zirkon stört die Borsäure-Reaktion besonders stark. 40 γ B_2O_3 konnten neben 20 γ ZrO_2 nicht mehr sicher erkannt werden. Die Störung durch Zirkon wird aber leicht durch Zusatz von Alkaliphosphat beseitigt. Dieses verhindert die Zirkon-Curcuma-Reaktion, ohne die Borsäure-Reaktion merklich zu beeinflussen. Auf diese Weise konnten 40 γ B_2O_3 neben 600 γ ZrO_2 in 1 *ccm* ohne jede Störung festgestellt werden. Auch durch Fluoridzugabe (verwendet wurde Ammoniumfluorid) kann die Zirkonreaktion verhindert werden; allerdings wird auf diese Weise auch die Borsäure-Curcuma-Reaktion abgeschwächt. Immerhin konnten in 1 *ccm* auch hier 40 γ B_2O_3 neben 600 γ ZrO_2 nachgewiesen werden. Die Zugabe von Phosphat ist aber vorzuziehen.

Am meisten stört die Gegenwart von Titan. 40 γ TiO_2 machen den Nachweis von 40 γ B_2O_3 in 1 *ccm* schon unsicher. Nach Zugabe von Fluorid konnten aber bei Vornahme entsprechender Blindproben noch 40 γ B_2O_3 neben der doppelten Menge TiO_2 erkannt werden. Soll der Borsäure-Nachweis in titanreicheren Proben geführt werden, dann muß eine geeignete Trennung vorhergehen.

Die Wolfram-Curcuma-Reaktion ist weniger empfindlich als die Reaktionen mit Zirkon und Titan. Daher stören 80 γ WO_3 den Nachweis von 40 γ B_2O_3 in 1 *ccm* noch nicht. Die Störung von 200 γ WO_3 konnte durch Fluoridzusatz beseitigt werden.

Noch weniger empfindlich ist die Molybdän-Curcuma-Reaktion. 700 γ MoO_3 stören den Nachweis von 40 γ B_2O_3/*ccm* nicht. Bei Fluoridzugabe konnte der Nachweis von 40 γ B_2O_3 auch neben 1400 γ MoO_3 geführt werden.

Zusammenfassung.

1. Die Empfindlichkeit der Borsäure-Curcuma-Reaktion in stark saurer Lösung wurde festgestellt.

[1]) Nach Vaubel und Bartelt wird der Borsäurenachweis mit Curcuma-Papier durch die Gegenwart von Phosphat erschwert.

2. Auf der Glastüpfelplatte und in Reagensgläsern wurden halbquantitative Bestimmungen kleiner Borsäure-Mengen vorgenommen.

3. Der Einfluß fremder Ionen auf diese Reaktion der Borsäure wurde untersucht.

Über den Nachweis von Zirkon, Titan und Wolfram mit dem Farbstoff der Curcuma-Wurzel in saurer Lösung.

Von

Harald Schäfer, Jena.

[Eingegangen am 28. Juni 1937.]

Bei meinen Untersuchungen über den Borsäurenachweis mit Hilfe des Curcuma-Farbstoffs in saurer Lösung[1]) habe ich beobachtet, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen auch Zirkon, Titan und Wolfram mit dem Curcuma-Farbstoff reagieren. Hierüber soll im folgenden kurz berichtet werden. Dabei verweise ich hinsichtlich der verwendeten Reagenzien und Gerätschaften auf meine frühere Veröffentlichung.

Der Nachweis des Zirkons.

Als Stammlösung diente eine Zirkonoxychlorid-Lösung, die 554 γ Zr = 750 γ ZrO_2 in 1 *ccm* enthielt. Sie wurde — wenn nötig — entsprechend verdünnt.

Die Reaktionen wurden so ausgeführt, daß die wäßrigen Zirkonlösungen mit einem gleichen Volumen konz. Salzsäure vermischt und mit Curcuma-Lösung versetzt wurden. Bei Gegenwart von Zirkon färbt sich die sonst blaß gelbe Lösung intensiv orange.

Die Tüpfelproben (0,020 *ccm* Zirkonlösung + 0,020 *ccm* konz. Salzsäure + 0,010 *ccm* Curcuma-Lösung) ergaben die in Tab. I zusammengestellten Färbungen.

Tabelle I.

ZrO_2 γ	Zr γ	Färbung
15	11,1	orange mit leicht zunehmender Intensität
6	4,4	
3	2,2	
1,5	1,1	
0,6	0,44	
0,3	0,22	gelborange
0	0	blaß gelb

Hiernach sind in 0,020 *ccm* 0,3 γ ZrO_2 = 0,22 γ Zr nachweisbar. Grenzkonzentration für ZrO_2 1:67000, für Zr 1:90000. Reagensglasproben mit 1 *ccm* Zirkonlösung lieferten ähnliche Farbtöne wie die Tüpfelproben und die gleiche Grenzkonzentration (in 1 *ccm* waren 15 γ ZrO_2 = 11 γ Zr nachweisbar).

Versuche mit kleineren oder

[1]) Diese Ztschrft. **110**, 11 (1937).

größeren Salzsäurekonzentrationen lieferten genau so wie bei den folgenden Reaktionen mit Titan und Wolfram etwas andere Färbungen, brachten aber keine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit.

Über die Beeinflussung dieser Zirkonreaktion durch fremde Ionen gibt die Tab. II einen Überblick:

Tabelle II.

Reagensglasproben (Beobachtung in 13 *mm* Schichtdicke), enthaltend 1 *ccm* Probelösung + 1 *ccm* konz. Salzsäure + 0,1 *ccm* Curcuma-Lösung.

ZrO_2 γ	Zugesetzte Substanz γ	Ausfall der Reaktion	Färbung
—	—	—	blaß gelb
15	—	+	intensiv gelborange
15	98 000 NH_4Cl	+	„ goldorange
15	98 000 $NaCl$	+	„ „
15	98 000 KCl	+	„ gelborange
15	98 000 $CaCl_2$	+	„ goldorange
15	98 000 $BaCl_2 . 2\,H_2O$	+	„ „
15	98 000 $ZnCl_2$	+	„ gelborange
15	98 000 $PbCl_2$[1])	+	„ „
15	98 000 $Al_2(SO_4)_3 . 18\,H_2O$	(+)	gelborange
15	98 000 Na_2SO_4	(+)	„
75	90 000 Na_2SO_4	(+)	intensiv gelb
15	98 000 $NaH_2PO_4 . H_2O$	—	blaß gelb
75	90 000 $NaH_2PO_4 . H_2O$	—	blaß bräunlich gelb
15	9 800 NH_4F	—	blaß gelb
75	9 000 NH_4F	—	„ „
15	9 800 B_2O_3 als H_3BO_3	—	intensiv rot (B_2O_3-Reaktion)
15	1 960 TiO_2 als $TiCl_4$	—	schwärzlich rot (TiO_2-Reaktion)
15	440 WO_3 als Na_2WO_4	—	bräunlich
15	3 390 MoO_3 als $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	—	blaß bräunlich

Hiernach hemmen Sulfate die Reaktion; Phosphate sowie Fluoride verhindern sie vollständig. Davon wurde schon beim Nachweis der Borsäure neben Zirkon Gebrauch gemacht. Die ebenfalls mit dem Curcuma-Farbstoff reagierenden Elemente B, Ti, W und Mo verhindern die Erkennung des Zirkons, wenn sie in Mengen vorhanden sind, die wesentlich über der Nachweisbarkeitsgrenze des betreffenden Ions liegen.

[1]) Diese $PbCl_2$-Menge löste sich natürlich, wie auch in allen späteren Fällen, nur zum Teil.

Der Nachweis des Titans.

Als Stammlösung wurde Titanchloridlösung mit 1,2 *mg* Ti = 2 *mg* TiO_2 im *ccm* benutzt. Auch hier wurde die Probelösung mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzt und dann mit Curcuma-Lösung vermischt. Titan verursacht in größerer Menge eine schmutzig rotbraune bis schwärzlich rote Färbung.

Tüpfelversuche mit 0,020 *ccm* Probelösung brachten die in Tab. III dargestellten Ergebnisse:

Tabelle III.

TiO_2 γ	Ti γ	Färbung
40	24	schmutzig rotbraun
16	9,6	schmutzig rötlichbraun
8	4,8	schmutzig rötlich
2,4	1,4	bräunlich
0,8	0,48	bräunlich gelb
0	0	gelb

Die Nachweisbarkeitsgrenze liegt also bei Anwendung von 0,020 *ccm* bei 0,8 γ TiO_2 = 0,48 γ Ti. Das entspricht für TiO_2 einer Grenzkonzentration von 1:25000 und für Ti einer solchen von 1:42000.

Im Reagensglas sind die Färbungen intensiver, sonst aber ähnlich wie auf der Tüpfelplatte. Auch die Grenzkonzentration ist die gleiche (in 1 *ccm* sind nachweisbar 40 γ TiO_2 = 24 γ Ti).

Tabelle IV.

Reagensglasproben (Beobachtung in 13 *mm* Schichtdicke), enthaltend 1 *ccm* Probelösung + 1 *ccm* konz. Salzsäure + 0,1 *ccm* Curcuma-Lösung.

TiO_2 γ	Zugesetzte Substanz γ	Ausfall der Reaktion	Färbung
—	—	—	blaß gelb
40	—	+	bräunlich gelb
„	98 000 NH_4Cl	+	braun—gelb
„	98 000 NaCl	+	„ „
„	98 000 $CaCl_2$	+	bräunlich gelb
„	98 000 $ZnCl_2$	+	braun — gelb
„	98 000 $PbCl_2$	+	bräunlich gelb
„	98 000 Na_2SO_4	+	„ „
„	98 000 $NaH_2PO_4 . H_2O$	+	braun — gelb
„	9 800 NH_4F	—	gelb
„	9 800 B_2O_3 als H_3BO_3	—	intensiv rot (B-Reaktion)
„	735 ZrO_2 als $ZrOCl_2$	—	intensiv orange (Zr-Reaktion)

Die Tab. IV (S. 20) gibt Aufschluß über den Ausfall dieser Titanreaktion bei Gegenwart fremder Ionen.

Fluorid stört also wie beim Zirkonnachweis; ebenso wird auch die Titanreaktion durch die Bor- und Zirkonfärbungen überdeckt.

Der Nachweis des Wolframs.

Als Stammlösung wurde eine Natriumwolframat-Lösung mit 328 γ W = 413 γ WO_3 im *ccm* benutzt.

Auch hier verwendet man zweckmäßig ein Gemisch gleicher Raumteile Probelösung und konz. Salzsäure mit etwas Curcuma-Lösung. Bei Gegenwart von Wolfram entsteht eine schwarzbraune Färbung (Beobachtung in dickeren Schichten bei Benutzung von Reagensgläsern).

Tüpfelproben auf der Glastüpfelplatte (0,020 *ccm* Probelösung + 0,020 *ccm* konz. Salzsäure + 0,010 *ccm* Curcuma-Lösung) zeigten die in Tab. V angeführten Färbungen.

Tabelle V.

WO_3 γ	W γ	Färbung
8,26	6,55	rötlich gelb
6,0	4,76	rötlich gelb
3,3	2,62	gelb
0	0	gelb

In 0,020 *ccm* sind hiernach 6,0 γ WO_3 = 4,76 γ W erkennbar. (Grenzkonzentration für WO_3 = 1:3300, für W = 1:4200.) Bei Beobachtung in größerer Schichtdicke (Reagensglas mit 1 *ccm* Probelösung + 1 *ccm* konz. Salzsäure + 0,1 *ccm* Curcuma-Lösung) sind noch kleinere Wolframkonzentrationen nachweisbar (in 1 *ccm* sind nachweisbar 165 γ WO_3 = 131 γ W; Grenzkonzentration für WO_3 = 1:6000, für W = 1:7600).

Die Nachweisbarkeit des Wolframs bei Gegenwart fremder Ionen zeigt die Tab. VI (S. 22).

Diese Wolframreaktion wird also durch Sulfat nicht beeinflußt, durch Phosphat aber stark gehemmt und durch Fluorid völlig verhindert. Größere Mengen Bor und Zirkon (und wohl auch Titan) überdecken die Wolframreaktion.

Molybdän liefert eine ähnliche Reaktion wie Wolfram, allerdings mit geringerer Empfindlichkeit.

Tabelle VI.

Reagensglasproben (Beobachtung in 13 *mm* Schichtdicke), enthaltend 1 *ccm* Probelösung +1 *ccm* konz. Salzsäure +0,1 *ccm* Curcuma-Lösung.

WO_3 γ	Zugesetzte Substanz γ	Ausfall der Reaktion	Färbung
—	—	—	blaß gelb
165	—	+	blaß braun
„	60000 NH_4Cl	+	blaß schwarzbraun
„	60000 NaCl	+	„ „
„	60000 KCL	+	„ „
„	60000 $CaCl_2$	+	„ „
„	60000 $BaCl_2 . 2H_2O$	+	„ „
„	60000 $ZnCl_2$	+	„ „
„	60000 $PbCl_2$	+	„ „
„	60000 $Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$	+	„ „
„	60000 Na_2SO_4	+	„ „
„	60000 $NaH_2PO_4 . H_2O$	(+)	bräunlich gelb
„	6000 NH_4F	—	gelb
„	6000 B_2O_3 als H_3BO_3	—	intensiv rot (B-Reaktion)
„	450 ZrO_2 als $ZrOCl_2$	—	intensiv orange (Zr-Reaktion)

Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen IV[1].

Von

Edwin Eegriwe.

[Eingegangen am 5. Juli 1937.]

Formaldehyd.

Das in der I. Mitteilung erwähnte 2,7-Dioxynaphthalin gab bereits mit sehr kleinen Mengen Formaldehyd eine Farbreaktion, die für den Nachweis von Glykolsäure und Oxalsäure ausgewertet werden konnte[2]). Für den Nachweis von Formaldehyd selbst war es nicht geeignet, da es außer mit Acetaldehyd auch mit einigen anderen Aldehyden Farbreaktionen zeigte, von denen die letzteren derjenigen mit Formaldehyd ähnlich waren. Ersetzt man das 2,7-Dioxynaphthalin durch sein Isomeres — die Chromotropsäure, so gelangt man zu einer Reaktion, die für Formaldehyd charakteristisch ist.

[1]) I. Mitteilung: Diese Ztschrft. **89**, 121 (1932); II. Mitteilung: Diese Ztschrft. **95**, 323 (1933); III. Mitteilung: Diese Ztschrft. **100**, 31 (1935). — [2]) Das Reagens kann durch die I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, bezogen werden.

Erwärmt man je 1 Tropfen verdünnter Aldehydlösungen mit überschüssiger, etwa 72%iger Schwefelsäure nach vorheriger Zugabe von etwas Chromotropsäure, so erhält man bei Anwesenheit von Formaldehyd (oder Verbindungen, die mit Säuren Formaldehyd abspalten) eine violettrosa Färbung. Die folgenden Aldehyde: Acet-, Propyl-, Butyr-, Isobutyl-, Isovaleraldehyd, Oenanthol, Crotonaldehyd, Chloralhydrat, Glyoxal, Benz-, Salicyl-, m-, p-Oxybenzaldehyd, Phthal-, Isophthal-, Terephthalaldehyd, Vanillin, Protocatechu-, Zimtaldehyd und 12 weitere aromatische Aldehyde zeigen hierbei keine Reaktion. Glycerinaldehyd gibt eine gelbliche Färbung und grüne Fluorescenz, Furfurol eine bräunlichgelbe Färbung, in konz. Lösung dagegen eine rosarote Färbung. Ameisensäure, Lävulinsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Gallussäure, Aceton, Glycerin, Glucose, Milchzucker, Galactose, Mannose zeigen keine Reaktion. Arabinose, Fructose, Rohrzucker geben Gelbfärbung.

Die mit Furfurol auftretende Farbreaktion ist weniger beständig und empfindlich als diejenige mit Formaldehyd und tritt daher nur in stärkeren Konzentrationen auf. Die Färbungen mit Formaldehyd nehmen nach Unterbrechung der Reaktion durch Erwärmen (beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur) anfangs noch an Stärke zu. Auf diese Nachwirkung ist hier nicht Rücksicht genommen worden.

Hexamethylentetramin zeigt die gleiche Reaktion wie Formaldehyd.

Ausführung und Empfindlichkeit des Nachweises.

Die zu verwendende Schwefelsäure (etwa 72%ig) stellt man sich her durch Vermischen von 100 *ccm* Wasser mit 150 *ccm* reiner konz. Schwefelsäure (etwa 96%ig) und Abkühlenlassen. Zu 1 Tropfen der auf Formaldehyd zu prüfenden Lösung gibt man 2 *ccm* Schwefelsäure und darauf etwas feste Chromotropsäure. Es muß hervorgehoben werden, daß das Reagens als letztes und in fester Form zugegeben werden muß. Man gibt nur wenig feingepulvertes Reagens[1]) hinzu, um eine Gelbfärbung der Lösung, hervorgerufen durch zu viel Reagens, zu vermeiden. Darauf bringt man das Reagensglas in ein Wasserbad (Becherglas auf Ostwaldöfchen) und erwärmt 10 min lang bei 60° C. Auf diese Weise sind in 1 Tropfen Lösung durch Auftreten einer hellviolettrosa Färbung des Flüssigkeitsmeniskus noch 0,2 γ Formaldehyd nachweisbar. Die Färbungen, die bei verschiedenen Konzentrationen von Formaldehyd beobachtet werden, sind aus der folgenden Tabelle Seite 24 zu ersehen.

Bei kleineren Formaldehydkonzentrationen beobachtet man die Färbungen des Flüssigkeitsmeniskus, bei größeren die Färbung der Lösung selbst.

[1]) Als Reagens gelangte Chromotropsäure von E. Merck zur Verwendung.

HCHO in 1 Tropfen Lösung γ	Verdünnung	Färbung
0,2	1 : 250 000	hellviolettrosa
0,5	1 : 100 000	violettrosa
1,48	1 : 34 000	intensiv violettrosa
2,5	1 : 20 160	rötlich violett
3,7	1 : 13 600	intensiv rötlich violett
10	1 : 5 400	tief rötlich violett

Bedient man sich zum Feststellen des Eintretens der Reaktion einer Vergleichsflüssigkeit (z. B. Wasser), so kann das erste Auftreten der Reaktion (schwache violettrosa Färbung des Flüssigkeitsmeniskus) bereits mit 0,14 γ Formaldehyd, also noch bei einer Verdünnung von 1:360000 beobachtet werden.

Nachweis neben anderen Verbindungen.

Es wurde die Nachweisbarkeit von 0,5 γ Formaldehyd neben Furfurol sowie neben einigen Zuckerarten untersucht. Zur Reaktion wurden angewendet 1 Tropfen Formaldehydlösung (0,5 γ HCHO), 1 Tropfen der Furfurol- oder Zuckerlösung, 3 *ccm* Schwefelsäure und festes Reagens. Die Reaktion (violettrosa Färbung) trat vielfach schon innerhalb der ersten 5 min des Erwärmens ein, um dann später, nach Beginn der Zersetzung der Zucker, in eine mehr orangerosa oder orangerote Färbung überzugehen. Als positive Reaktion wurde daher gewertet das Auftreten einer violettrosa Färbung nach Ablauf der 10 min des Erwärmens bei 60° C. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

Es sind noch nachweisbar	Neben	Somit neben der
0,5 γ HCHO	0,047 *mg* Fructose	94fachen Menge Fructose
	0,09 „ Rohrzucker	180 „ „ Rohrzucker
	0,19 „ Furfurol (annähernd)	380 „ „ Furfurol
	2,163 „ Arabinose	4326 „ „ Arabinose
	3,479 „ Milchzucker	6958 „ „ Milchzucker
	5,05 „ Traubenzucker	10100 „ „ Traubenzucker

Ameisensäure.

Zu ihrem Nachweis kann die Ameisensäure in Formaldehyd übergeführt und dieser mit Hilfe der vorigen Reaktion identifiziert werden. Zum Reduzieren erwiesen sich Magnesium in Pulverform und verdünnte Salzsäure als geeignet. Die Reaktion wird folgendermaßen ausgeführt:

Zu 1 Tropfen der auf Ameisensäure zu prüfenden Lösung im Reagensglas gibt man 1 Tropfen 2 n-Salzsäure und nach und nach bis zum Aufhören der Gasentwicklung unter wiederholtem Umschwenken Magnesiumpulver, hierauf 3 *ccm* Schwefelsäure [aus 100 *ccm* Wasser und 150 *ccm* reiner konz. Schwefelsäure (etwa 96%ig)] und etwas feste Chromotropsäure. Das Reagensglas bringt man in ein Wasserbad (Becherglas auf Ostwaldöfchen) und erwärmt 10 min lang bei 60° C.

Einer solchen Behandlung unterworfen, geben die folgenden Verbindungen: Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Mesoxalsäure, Lävulinsäure, Citronensäure, Harnsäure, Alloxan, Salicylsäure, Protocatechusäure, Arabinose, Galactose keine Reaktion; Glycerinsäure, Brenztraubensäure geben Gelbfärbung; Lävulose, Saccharose, Raffinose zeigen über Gelblich nach Gelb und Bräunlichgelb, Rhamnose über Gelb nach Grünlichgelb sich verändernde Färbungen. Traubenzucker zeigt blaßrosa Färbung, die beim Stehen violettrosa wird. Traubenzucker wird bei der Ausführung dieser Reaktion ein wenig aufgespalten und es entsteht hierbei neben anderen Verbindungen in geringen Mengen Ameisensäure, die durch das noch vorhandene Magnesium zu Formaldehyd reduziert wird. Aus diesem Grund kann der Nachweis kleiner Mengen Ameisensäure neben Traubenzucker mit Hilfe dieser Reaktion nicht geführt werden. Mittels dieser Reaktion kann man in 1 Tropfen Lösung (Verdünnung 1:19500) durch Auftreten einer violettrosa Färbung noch 1,4 γ Ameisensäure nachweisen.

Riga, Universität, Analytisches Laboratorium.

Über eine neue gravimetrische und eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Anilins in verdünnter wäßriger Lösung.

Von

G. Spacu und L. Dima.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 9. Juli 1937.]

Im Jahre 1922 hat einer von uns[1]) gezeigt, daß Anilin aus wäßriger Lösung mit Kupfersulfat in Gegenwart von Kalium- oder Ammoniumrhodanid quantitativ ausfällt, und zwar als ein olivgrüner Niederschlag, der aus feinen Nadeln besteht und dessen Zusammensetzung der Formel

[1]) G. Spacu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **1**, 288 (1922); vergl. diese Ztschrft. **64**, 332 (1924).

$[CuAn_2(SCN)_2]$ entspricht. Die Analyse dieser Komplexverbindung ergab folgende Resultate:

Einwage	Auswage CuO	Gefunden Cu	Berechnet Cu für $[CuAn_2(SCN)_2]$
g	*g*	%	%
0,2295	0,0504	17,54	17,38
0,3726	0,0812	17,41	—
0,2494	0,0549	17,58	—
0,3536	0,0765	17,28	—
	$BaSO_4$ *g*	CNS %	CNS %
0,2626	0,3236	30,86	31,75
0,1167	0,1447	30,85	—
0,2107	0,2608	30,80	—
0,1382	0,1716	30,89	—

Einwage: 0,00986 *g* | Gemessener Stickstoff: 1,37 *ccm*; t = 18,50; H = 730 *mm*. Gefunden: $N_2 = 15{,}20\%$; berechnet: $N_2 = 15{,}31\%$.

Einwage: 0,00968 *g* | Gemessener Stickstoff: 1,315 *ccm*; t = 19°; H = 734,7 *mm*. Gefunden: $N_2 = 15{,}05\%$; berechnet: $N_2 = 15{,}31\%$.

Diese Verbindung ist löslich in Alkohol und Äther und unlöslich in Chloroform. In einer wäßrigen Ammoniumrhodanid-Lösung ist sie fast unlöslich. An der Luft und dem Licht ausgesetzt ist sie beständig. Beim Erwärmen auf 82° verliert sie an Gewicht, da Anilin entweicht.

Nach einer Reihe von Versuchen, die besten Bedingungen zu ermitteln, unter denen sich das Anilin mittels direkter Wägung als obige Komplexverbindung bestimmen läßt, geben wir nachstehende Vorschrift für diese Methode an:

In einer wäßrigen Lösung, die ungefähr 0,1 *g* Anilin enthält, werden unter Umrühren bei Zimmertemperatur oder besser nach Abkühlung auf + 10° 25—30 *ccm* einer 1%igen Ammoniumrhodanid-Lösung und hierauf 3—5 *ccm* einer 10%igen Kupfersulfat-Lösung hinzugegeben. Es entsteht sofort der olivgrüne Niederschlag: $[CuAn_2(SCN)_2]$. Das Gesamtvolumen der Lösungen soll 60—70 *ccm* betragen. Nachdem sich der Niederschlag nach einigen Minuten abgesetzt hat, filtriert man ihn mittels einer Wasserstrahlpumpe in einen Porzellanfiltertiegel ab und wäscht ihn mit 25 bis 30 *ccm* derselben 1%igen Ammoniumrhodanid-Lösung nach, die auf 6—10° gekühlt ist, indem man dafür Sorge trägt, daß man den Niederschlag mit dieser angegebenen Menge Waschflüssigkeit in den Tiegel bringt. Nachdem der Niederschlag gut abgesaugt ist, trocknet man ihn im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz.

Aus dem gewogenen Niederschlag kann man die Menge des Anilins nach der Formel berechnen:

$$\text{Anilin} = a \times F,$$

wobei a das Gewicht des Niederschlages und $F = 0{,}5088$ ist.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendete Anilin-Lösung *ccm*	$CuAn_2(SCN)_2$ *g*	Gefunden Anilin *g*	Berechnet Anilin *g*	Differenz *g*
1	40	0,1518	0,07720	0,077156	+ 0,00004
2	40	0,1504	0,07653	—	— 0,00063
3	40	0,1522	0,07744	—	+ 0,00028
4	40	0,1525	0,07761	—	+ 0,00045
5	50	0,1885	0,09591	0,09644	— 0,00053
6	50	0,1881	0,09571	—	— 0,00073
7	50	0,1887	0,09601	—	— 0,00043
8	50	0,2031	0,10335	0,10333	+ 0,00002
9	50	0,2014	0,10250	—	— 0,00083
10	50	0,2014	0,10250	—	— 0,00083
11	50	0,2018	0,10270	—	— 0,00063
12	50	0,2029	0,10330	—	— 0,00003
13	50	0,2034	0,10350	—	+ 0,00017
14	25	0,1010	0,05139	0,05167	— 0,00028
15	25	0,1021	0,05195	—	+ 0,00028
16	25	0,1021	0,05195	—	+ 0,00028
17	25	0,1008	0,05129	—	— 0,00038
18	50	0,1002	0,05098	0,05131	— 0,00033
19	50	0,0995	0,05062	—	— 0,00069
20	50	0,1008	0,05129	—	— 0,00002
21	50	0,0995	0,05062	—	— 0,00069

Die Titer der benutzten Anilin-Lösungen sind:
für die Versuche Nr. 1—8: 1 *ccm* = 0,0019289 *g* Anilin;
für die Versuche Nr. 8—18: 1 *ccm* = 0,0020667 *g* Anilin;
für die Versuche Nr. 18—21: 1 *ccm* = 0,0010263 *g* Anilin.

Dieselbe Reaktion konnte auch für eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Anilins in wäßrigen Lösungen verwendet werden.

Das Prinzip ist folgendes: Zu der gemessenen Anilinlösung wird eine 0,1 n-Ammoniumrhodanid-Lösung hinzugegeben und gleich darauf ein kleiner Überschuß (einige *ccm*) einer 10%igen Kupfersulfat-Lösung; es bildet sich sofort der schon früher erwähnte olivgrüne Niederschlag: $[CuAn_2(SCN)_2]$. Wenn man jetzt den Überschuß des nicht in Reaktion getretenen Ammoniumrhodanids mit einer 0,1 n-Silbernitrat-Lösung zurücktitriert, kann man daraus den Gehalt an Anilin berechnen.

Diese Methode wurde schon von G. Spacu und O. Voicu[1]) vorgeschlagen; da sie aber damals in einer sehr wenig verbreiteten Zeitschrift veröffentlicht worden ist und sich außerdem einige Fehler eingeschlichen hatten, wollen wir diese sehr brauchbare Methode hier genau beschreiben:

In einen mit Glasstöpsel versehenen Meßkolben von 100 *ccm* Inhalt läßt man aus einer Bürette etwa 40—50 *ccm* der zu bestimmenden Anilin-Lösung fließen und gibt dann einen Überschuß der 0,1 n-Ammoniumrhodanid-Lösung und zuletzt etwa 3—5 *ccm* einer 10%igen Kupfersulfat-Lösung hinzu. Jetzt dreht man den Hals des Kolbens mehrmals zwischen beiden Händen hin und her, damit sich der gebildete Niederschlag zusammenballt und nicht an den Wänden des Kolbens emporsteigt. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird der Kolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, dann verschlossen und kräftig durchgeschüttelt. Endlich filtriert man durch ein trocknes quantitatives Filter direkt in eine trockne Bürette, nachdem man die ersten 10—15 *ccm* der so filtrierten Lösung weggeschüttet hat.

In etwa 40—50 *ccm* dieses Filtrates titriert man jetzt den Überschuß des zugesetzten Ammoniumrhodanids nach der klassischen Methode von Volhard mit 0,1 n-Silbernitrat-Lösung zurück.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendete Anilin-Lösung *ccm*	Benutztes Filtrat *ccm*	Zugesetzte 0,1 n-NH_4CNS-Lösung *ccm*	Zugesetzte 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	Menge der zur Reaktion verbrauchten 0,1 n-NH_4CNS-Lösung *ccm*	Anilin gefunden *g*	Anilin berechnet *g*
1	50	25	50	20	7,4	0,05081	0,05124
2	50	25	50	20	7,4	0,05081	—
3	50	25	41	18	7,5	0,05155	—
4	50	25	50	26	15,0	0,10090	0,09978
5	50	25	40	25	15,7	0,10150	—
6	50	25	50	26	15,0	0,10090	—
7	50	25	50	24	13,2	0,09985	—
8	50	25,05	50	23	12,3	0,09999	—

Der Titer für die 3 ersten Bestimmungen der Anilin-Lösung ist: 1 *ccm* = 0,0010248 *g*, für die übrigen Bestimmungen: 1 *ccm* = 0,0019956 *g* Anilin.

Die verwendete 0,1 n-Ammoniumrhodanid-Lösung enthielt je 1 *ccm* 0,008773 *g* NH_4SCN,

die 0,1 n-Silbernitrat-Lösung je 1 *ccm* 0,001717 *g* $AgNO_3$.

[1]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj **3**, 49 (1926); vergl. diese Ztschrft. **94**, 117 (1933).

Aus der verbrauchten Menge Ammoniumrhodanid wird der Gehalt an Anilin in der untersuchten wäßrigen Lösung berechnet.

Die Ergebnisse, die in der Tabelle Seite 28 wiedergegeben sind, beweisen die Genauigkeit dieser Methode.

Diese Methode ist natürlich nicht anwendbar, falls neben Anilin andere Amine zugegen sind, die mit obigen Reagenzien ebenfalls ausfallen.

Einfache und schnelle analytische Methoden zur Bestimmung des Wirkungssubstanzgehaltes von Pflanzenschutzmitteln.

VII. Mitteilung[1]).

Die mikrotitrimetrische Bestimmung des Nicotins in Pflanzenschutzmitteln.

Von

Vitéz Ladislaus Nagy.

Aus dem Pflanzenschutzlaboratorium des medizinisch-chemischen Institutes der Universität Debrecen. (Direktor: Prof. J. Bodnár.)

[Eingegangen am 16. Juli 1937.]

Das Nicotin spielt im Pflanzenschutz als insekticides Spritzmittel eine besonders wichtige Rolle. Ausschlaggebend für den Grad der Wirksamkeit ist dabei die Benetzungsfähigkeit der Nicotinspritzbrühe. Durch Zusatz von verschiedenen Substanzen, unter denen die Seife die wichtigste ist, wird die Benetzungsfähigkeit erhöht. Das Nicotin wird als Spritzmittel in Form von Tabakextrakten, rohem Nicotin, Nicotinsalzen und Nicotinpräparaten in den Handel gebracht und die letzteren enthalten verschiedene, die Benetzungsfähigkeit der Spritzbrühe erhöhende Chemikalien.

Aus der einschlägigen Literatur ist ersichtlich, daß das Nicotin in Pflanzenschutzmitteln im allgemeinen auf folgende Weise bestimmt wird. Aus dem alkalisierten Mittel wird das Nicotin: 1. mit Wasserdampf abdestilliert und im Destillat mit Silicowolframsäure gravimetrisch[2]) bestimmt; 2. ebenfalls im Destillat durch Fällung mit Pikrinsäure titrimetrisch[3]) ermittelt; 3. mit einer Mischung von Äther und Petrol-

---

[1]) I. Mitteilung: J. Bodnár und A. Terényi, diese Ztschrft. **69**, 29 (1926); II. Mitteilung: J. Bodnár und A. Terényi, diese Ztschrft. **69**, 260 (1926); III. Mitteilung: J. Bodnár und Wilhelmine Gervay, diese Ztschrft. **71**, 446 (1927); IV. Mitteilung: J. Bodnár, Lili Eveline Róth und Iréne Tergina, diese Ztschrft. **74**, 81 (1928); V. Mitteilung: J. Bodnár und Wilhelmine Gervay, diese Ztschrft. **80**, 127 (1930); VI. Mitteilung: A. Terényi und J. Páskuj, diese Ztschrft. **84**, 416 (1931). — [2]) R. M. Chapin, vergl. diese Ztschrft. **55**, 114 (1916); F. Mach, Landw. Vers.-St. **95**, 34 (1920); vergl. diese Ztschrft. **92**, 221 (1933). — [3]) B. Pfyl und Ottilie Schmitt, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **54**, 60 (1927); vergl. diese Ztschrft. **78**, 476 (1928).

äther ausgezogen, daraus mit verdünnter Säure ausgeschüttelt und in der Ausschüttelung mit Silicowolframsäure gravimetrisch[1]) ermittelt; 4. mit Toluol extrahiert und im Extrakt durch Polarisation bestimmt[2]).

Diese Makromethoden[3]) haben den Nachteil, daß sie sehr langwierig und zeitraubend und daher zum Zwecke von Massenuntersuchungen nicht geeignet sind.

Ich habe vor 5 Jahren eine Mikromethode zur Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch ausgearbeitet[4]). Die Methode beruht darauf, daß das Nicotin mit Silicowolframsäure gefällt, der mit Lauge behandelte Niederschlag im Wasserdampfstrom destilliert und das übergegangene Nicotin mit 0,01 n-Salzsäure titriert wird. Diese Methode schien wegen ihrer Einfachheit und Schnelligkeit auch zur Nicotinbestimmung in Pflanzenschutzmitteln statt der gewöhnlichen Makromethoden gut geeignet zu sein. Sie wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Es werden von dem nicotinhaltigen Pflanzenschutzmittel je nach dem Gehalt an Nicotin 0,5—5 *g* in einem 100 *ccm*-Meßkolben gelöst; die Lösung wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 5—10 *ccm* in ein Zentrifugenrohr pipettiert und mit 1%iger Salzsäure angesäuert; dann wird mit 3—5 *ccm* einer 10%igen Silicowolframsäure-Lösung das Nicotin gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird der Niederschlag auf ein quantitatives Filter (Schleicher und Schüll Nr. 589) abfiltriert und mit 1%iger Salzsäure gut ausgewaschen. Nachher wird der Trichter in ein Reagensglas gestellt, zum Niederschlag werden tropfenweise 4—5 *ccm* 4%ige Natronlauge hinzugegeben; dann wird nach einigen Minuten das Filter mit einem spitzen, dünnen Glasstab durchlöchert und das Papier mit einigen *ccm* gesättigter Kochsalzlösung gut ausgewaschen. Die in dem Reagensglas befindliche Lösung wird in den Destillationsapparat nach J. K. Parnas und R. Wagner[5]) übergeführt, mit einigen *ccm* wäßriger Magnesiumoxyd-Suspension vermengt (zur Vermeidung des Schäumens), etwa 60 *ccm* in einen einige *ccm* Wasser enthaltenden 150 *ccm*-Erlenmeyerkolben abdestilliert und das Nicotin im Destillat nach Zugabe von 1 Tropfen alkoholischer Methylrotlösung (gesättigte Lösung) mit 0,01 n-Salzsäure bis zur schwachen Rotfärbung titriert (1 *ccm* 0,01 n-Salzsäure = 1,62 *mg* Nicotin).

---

[1]) H. Baggesgaard-Rasmussen, diese Ztschrft. **55**, 81 (1916). — [2]) W. Koenig, Chem. Ztg. **35**, 521, 1047 (1911); **36**, 86 (1912); vergl. diese Ztschrft. **55**, 120 (1916); F. Mach, a. a. O. — [3]) Vergleichende Versuche mit den mit Silicowolframsäure arbeitenden Methoden siehe bei M. Popp und J. Contzen, Chem. Ztg. **46**, 1001 (1922); vergl. diese Ztschrft. **92**, 221 (1933). — [4]) L. Nagy, Biochem. Ztschrft. **249**, 404 (1932); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **94**, 12 (1933). — [5]) In F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse S. 123 (1930); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **69**, 72 (1926).

Die Brauchbarkeit dieser Methode für praktische Zwecke zeigen die in Tab. I mitgeteilten Ergebnisse der Versuche, in denen das Nicotin in 12 Pflanzenschutzmitteln mikrotitrimetrisch und nach den entsprechenden Makromethoden mit Hilfe von Silicowolframsäure gravimetrisch bestimmt wurde.

Tabelle I.

Nr.	Untersuchtes Pflanzenschutzmittel	1 Nicotin, mikrotitrimetrisch bestimmt %	2 Nicotin, makrogravimetrisch bestimmt			Unterschied (1—2) %
			im Destillat %	im Auszug %	Mittelwert %	
1	Niko-Quassia	0,30	0,32	0,30	0,31	— 0,01
2	Nicota	1,93	2,00	2,03	2,01	— 0,08
3	Tabakextrakt	3,46	3,55	3,50	3,52	— 0,06
4	Redressol	3,77	3,72	3,75	3,73	+ 0,04
5	Exodin	5,42	5,48	5,50	5,49	— 0,07
6	Niktin	5,69	5,75	5,77	5,76	— 0,07
7	Tabakextrakt	7,56	7,49	7,53	7,51	+ 0,05
8	Toxilin	10,07	10,00	10,15	10,07	± 0
9	Tabakextrakt	10,21	10,19	—	—	+ 0,02
10	Pronikol	16,57	16,60	16,55	16,55	+ 0,02
11	Nicotinsulfatlösung .	22,36	—	22,41	—	— 0,05
12	Rohnicotin	98,19	98,39	98,30	98,34	— 0,15

Das Pyridin und seine Homologen werden mit Silicowolframsäure auch gefällt. Unsere Untersuchungen[1]) zeigten aber, daß Pyridinbasen in Tabaken, bezw. in untersuchten Nicotinpräparaten, überhaupt nicht oder nur in zu vernachlässigenden Spuren vorkommen. Aus diesem Grund wird die Gefahr einer Mitbestimmung von Pyridinbasen bei der Ermittlung des Nicotin-Gehaltes sehr überschätzt. Der Tabakrauch enthält dagegen schon bedeutende Mengen an Pyridin; meine Nicotinbestimmungen im Tabakrauch[2]) mit der Mikromethode zeigen aber, daß das Pyridin auch in diesem Fall nicht stört (Näheres darüber ist in der Originalmitteilung nachzusehen).

Über den Einfluß der im Tabak, bezw. in den Nicotinpräparaten, in Spuren vorhandenen nicotinähnlichen Nebenbasen auf die Mikromethode geben die folgenden Versuche einige Aufklärung. Die Pikrinsäure wird als selektives Fällungsmittel des Nicotins betrachtet, und deshalb wird die Methode von B. Pfyl und Ottilie Schmitt als Standardmethode

[1]) J. Bodnár und L. Nagy, im Druck. — [2]) a. a. O.

anerkannt[1]). Deswegen war es wichtig, die Mikromethode mit dem Verfahren von Pfyl und Schmitt zu vergleichen.

Tabelle II.

Nr.	Untersuchtes Pflanzenschutzmittel	1 Nicotin, mikro-titrimetrisch bestimmt %	2 Nicotin, nach Pfyl u. Schmitt bestimmt %	Unterschied (1—2) %
1	Niko-Quassia	0,30	0,35	— 0,05
2	Nicota	1,93	1,90	+ 0,03
3	Redressol	3,77	3,70	+ 0,07
4	Exodin	5,42	5,50	— 0,08
5	Tabakextrakt	10,21	10,26	— 0,05
6	Nicotinsulfatlösung	22,36	22,32	+ 0,04

Die in Tab. II angeführten Versuchsergebnisse über die Untersuchung einiger Pflanzenschutzmittel zeigen, daß mit der Mikromethode der wahre Nicotingehalt der Pflanzenschutzmittel bestimmt werden kann.

Das Anabasin (aus Anabasis aphylla), das ein Isomeres des Nicotins ist[2]) und in U.S.A. als erfolgreiches Gift gegen Blattläuse immer häufiger verwendet wird, ist durch Pikrinsäure auch fällbar. Mit der Anwesenheit von Anabasin in unseren Nicotinpräparaten kann — wenigstens bis auf weiteres — nicht gerechnet werden, da das Vorkommen des Anabasins im Tabak sehr fraglich ist.

Zusammenfassung.

Statt der üblichen Makromethoden wurde eine einfache und schnelle Mikromethode zur Bestimmung des Nicotingehaltes von Pflanzenschutzmitteln empfohlen.

Die Methode gründet sich darauf, daß das Nicotin mit Silicowolframsäure ausgefällt, der mit Lauge behandelte Niederschlag im Wasserdampfstrom destilliert und das übergegangene Nicotin mit 0,01 n-Salzsäure titriert wird. Die Methode gibt den wahren Nicotingehalt des Mittels.

[1]) W. Preiss, Chem. Ztg. **56**, 623 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 223 (1933). — [2]) A. Wenusch und R. Schöller, Fachl. Mitt. d. österreich. Tabakregie, Heft 2 (1934).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. R. Klockmann.

Literatur. H. Remy, Grundriß der anorganischen Chemie. 311 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1937. Preis geb. RM 8.80.

Seinem bekannten Handbuch der anorganischen Chemie hat H. Remy einen Grundriß der anorganischen Chemie folgen lassen, der in ausgezeichnet klarer, knapper Darstellung das Gesamtgebiet der anorganischen Chemie behandelt. In dem ersten Teil, der schon in den Überschriften der ersten Kapitel „Kraft und Stoff", „Von der Luft und dem Feuer", „Wasser und Erde" erkennen läßt, daß das Buch anregend und lebendig geschrieben ist, werden die allgemeinen Grundlagen besprochen, im zweiten Teil die Nichtmetalle und im dritten die Metalle. Den Abschluß bildet der vierte Teil: Periodisches System, Radioaktivität und Atombau. In diesem besonders lesenswerten Abschnitt gibt Remy eine zusammenhängende systematische Übersicht über das Verhalten der chemischen Elemente, die sich auf das periodische System aufbaut, und behandelt im Anschluß daran die radioaktiven Elemente und die Lehre vom Bau der Atome. Die Tabelle des periodischen Systems zeigt eine etwas andere Anordnung wie sonst. So sind die Nichtmetalle durch rote, die Metalle der Hauptgruppen durch blaue, die Metalle der Nebengruppen durch schwarze Schrift kenntlich gemacht; dadurch treten die Zusammenhänge in den einzelnen Familien deutlich hervor. Die chemischen Symbole sind außerdem durch große Schrift hervorgehoben; die links oben davon stehenden Atomgewichte und die Ordnungszahlen (links unten) stören das Bild nicht, da sie in kleiner Schrift gedruckt sind. Die Gruppe der Edelgase (sonst Gruppe 0) steht als Hauptgruppe in der VIII. Familie.

Das Buch wendet sich, wie sein Verfasser im Vorwort sagt, als Einführung an diejenigen, für die die Chemie das Hauptfach ihres Studiums ist, und als Grundriß an die Studierenden, die, wie z. B. Mediziner, Biologen, Pharmazeuten, Ingenieure, die Chemie nur als Hilfswissenschaft betreiben. Das ausgezeichnete Buch wird sicher bald viele Freunde finden, aber nicht nur unter den Studierenden, für die es bestimmt ist, sondern darüber hinaus unter den in der Praxis stehenden Chemikern, die sich über den gegenwärtigen Stand der anorganischen Chemie rasch orientieren wollen.

E. Einecke, Das Gallium. Eine kritische Würdigung der Erkenntnisse mit experimentellen Beiträgen. 155 Seiten. Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1937. Preis kart. RM 12.—.

Der Verfasser dieser Monographie ist den Lesern unserer Zeitschrift durch seine Berichte über seltene Metalle[1]) bekannt. Er hat auch selbst

[1]) Vergl. namentlich diese Ztschrft. **93**, 110 (1933).

an der Erforschung der Eigenschaften des Galliums mitgearbeitet. In der vorliegenden Schrift hat er weitgehend das, was mit diesem interessanten Element zusammenhängt, berücksichtigt und in geschickter Weise dargestellt, wobei er von der Voraussage des Galliums durch Mendelejeff und von seiner Entdeckung durch Lecoq de Boisbaudran ausgeht. Er bespricht das Vorkommen und die Gewinnung des Elements, das seit einigen Jahren technisch dargestellt wird, seine physikalischen Eigenschaften und seine noch keineswegs vollständig erforschten chemischen Verbindungen und macht interessante Ausführungen über die Möglichkeiten der Verwendung des Galliums und seiner Verbindungen. Eine sorgfältige Zusammenstellung der Literatur, Namen- und Sachverzeichnis bilden den Schluß. Obwohl kurz vorher der Band Gallium der neuen Auflage von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie erschienen ist, der denselben Stoff in ähnlicher Weise behandelt, ist der Eineckeschen Darstellung weite Verbreitung zu wünschen. Der wesentlich niedrigere Preis wird ihr dabei zustatten kommen.

K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Praktische Einführung in die physikalische Chemie. Erster Teil: Moleküle und Kräfte. 114 Seiten. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1937. Preis brosch. RM 4.80.

Diese praktische Einführung in die physikalische Chemie ist deshalb besonders bemerkenswert, weil die Verfasser dem Studierenden nicht nur die Kenntnis der einzelnen Arbeitsmethoden und ihrer zweckmäßigen Ausführung vermitteln, sondern ihm auch den inneren Zusammenhang von Versuch und Methode aufzeigen und ihn zu selbständigem Denken und damit auch zu selbständigem Arbeiten anleiten wollen. Dabei wird die bisher übliche Einteilung des Stoffes nach methodisch-apparativen Gesichtspunkten verlassen und vom Atom ausgehend der Weg eines schrittweisen Aufbaues gewählt. Bei der Darstellung wird immer wieder auf die in den Laboratorien der Hochschulen allgemein zugänglichen, bekannten Hand- und Hilfsbücher Bezug genommen. In dem jetzt vorliegenden I. Teil werden im ersten Abschnitt sorgfältig ausgewählte Versuche gebracht, die sich mit Elektronen, Ionen, Atomen und Molekülen beschäftigen, z. B. mit den Erscheinungen bei der Stromleitung, mit der Reibung der Ionen in einer Flüssigkeit, der Elektronen in einem Metall usw., und späterhin mit den verschiedenen Molekulargewichtsbestimmungen und Aufgaben, die die Struktur und den Energieinhalt betreffen. Im zweiten, wesentlich kürzeren Abschnitt wird eine Anzahl Aufgaben gestellt, die sich auf die Gase beziehen (Ausdehnungskoeffizient, Messung kleiner Drucke, der Wärmeleitfähigkeit, innere Reibung usw.). Der dritte Abschnitt umfaßt Versuche an Flüssigkeiten (Kohäsion, Adhäsion, Tropfenform, Zähigkeit usw.). In jedem der drei Abschnitte werden zunächst die Grundlagen besprochen, auf denen sich die Versuche aufbauen.

Nach Art und Anlage liegt ein wertvolles Büchlein vor, das im Unterricht von vorgeschrittenen Studierenden mit Erfolg benutzt

werden kann. Es verlangt, und das mit Recht, eigene Mitarbeit. Dem Erscheinen des II. Teils, der die chemische Reaktion behandeln soll, wird man gern entgegen sehen. R. Fresenius.

Colorimetrische p_H-Bestimmung. Auf diesem Gebiet ist seit dem letzten Bericht[1]) wieder eine Reihe von Arbeiten zu verzeichnen, die sich teils auf die Meßtechnik im allgemeinen, teils auf die Einführung neuer Indikatoren, teilweise auch auf bestimmte Anwendungsgebiete beziehen.

Ein Verfahren zur colorimetrischen p_H-Bestimmung mit dem Pulfrich-Photometer wird von S. Hähnel[2]) angegeben. Der Methode liegt die Verwendung einer Reihe von zweifarbigen Indikatoren zugrunde, deren beide Formen für jede einzelne Wellenlänge gewisse Absorptionskonstanten E und E′ besitzen mögen. Für die Wellenlängen s und a existieren also dann die Absorptionskonstantenpaare E_s, E_s' und E_a, E_a'. Nun besteht nach F. Vlès[3]) für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration $[H^+]$ die Beziehung

$$[H^+] = K_i \frac{E_a \varphi - E_s'}{E_s - E_a' \varphi} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I)$$

worin K_i die scheinbare Dissoziationskonstante des Indikators und φ den Quotienten der Extinktionskoeffizienten e_s/e_a bei den Wellenlängen s und a bedeuten. Logarithmiert geht vorstehende Gleichung in die Form

$$p_H = p_{K_i} - \log \frac{E_a \varphi - E_s'}{E_s - E_a' \varphi} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (II)$$

über. Somit ist bei bekannten E- und K_i-Werten der p_H-Wert nur noch von zwei Extinktionskoeffizienten abhängig, die bei zwei verschiedenen Wellenlängen zu bestimmen sind. Meßtechnisch bedeutet dies beim Pulfrich-Photometer nichts anderes als zwei Extinktionsmessungen unter Verwendung zweier verschiedener Spektralfilter. Die Wahl der geeigneten Filter richtet sich nach dem jeweils verwendeten Indikator. Für eine von Hähnel angegebene Auswahl von Indikatoren, die das p_H-Gebiet von 1—10 zu erfassen gestattet, sind in der Arbeit bestimmte Filter festgelegt. Die Auswertung gemessener Extinktionswerte gemäß der oben mitgeteilten Gleichung (II) kann auf graphischem Wege (Kurven im Original) oder mittels der hier weiter unten angegebenen Rechengleichungen erfolgen.

Arbeitsvorschrift: Für die einzelnen p_H-Gebiete werden die Indikatoren Thymolblau, Bromphenolblau, Methylrot und Bromthymolblau in 0,05%iger Lösung verwendet, und zwar bei Methylrot in 60%igem, bei sämtlichen anderen in 20%igem Alkohol. Es werden jeweils 25 *ccm* der Probe mit 0,25 *ccm* Indikatorlösung versetzt, jedoch ist die Indikator-Konzentration weitgehend ohne Einfluß auf den Wert des Quotienten φ. Welche Spektralfilter für die einzelnen Indikatoren zu verwenden sind

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **106**, 189 (1936). — [2]) Svensk Kemisk Tidskrift **46**, 262 (1934). — [3]) Compt. rend. **180**, 584 (1925).

und nach welchen Gleichungen die Umrechnung von φ auf p_H zu erfolgen hat, ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Indikator	Meßbereich p_H	Filter f. e_s	e_a	Auswertung
Thymolblau (saurer Umschlag)	1,0—3,0	S 53	S 43	$p_H = -1{,}57 \log \varphi + 1{,}75$
Bromphenolblau . .	3,0—4,4	S 43	S 57	$p_H = 3{,}63 - \log \varphi$
Methylrot	4,4—6,2	S 53	S 43	$p_H = -1{,}17 \log \varphi + 5{,}36$
Bromthymolblau . .	6,0—8,0	S 43	S 61	$p_H = 7 - \log (1{,}79\varphi - 0{,}187)$
Thymolblau (alkalischer Umschlag) .	8,0—10,0	S 43	S 57	$p_H = 9 - \log (2{,}40\varphi - 0{,}259)$

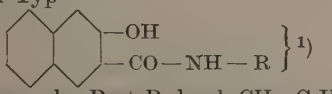
Über einige Schwierigkeiten bei der colorimetrischen p_H-Bestimmung berichtet A. B. Cox[1]). So konnte eine Bakterienkultur nicht mit Bromkresolpurpur auf einen bestimmten p_H-Wert eingestellt werden, während sich Chlorphenolrot verwenden ließ. Der Verfasser führt diese Erscheinung auf eine Reaktion zwischen dem verwendeten Bromkresolpurpur und den Aminosäuren der Kultur zurück. Weiterhin sollen bei Verwendung des Hellige-Komparators an trüben Tagen oder bei künstlicher Beleuchtung zwischen Farbscheibe und Indikatorlösung Unterschiede von 0,4—0,6 p_H auftreten können. In diesem Falle empfiehlt es sich, eine 200 Watt-Osram-Tageslichtlampe zu verwenden.

Als Fluorescenzindikatoren[2]) werden von M. Déribéré[3]) das Natriumsalz der β-Naphthol-6-sulfosäure (Schäffersches Salz) und die α-Naphthylamin-4-sulfosäure (Naphthionsäure) empfohlen. Das *Schäffersche Salz* wird in der Konzentration von 2—3 Tropfen gesättigter Lösung auf 10 *ccm* Analysenprobe angewendet. Unterhalb p_H 5—6 ist keine Fluorescenz vorhanden. Bei dem p_H-Wert 6 tritt eine dunkelblauviolette, bei 6,5—7 eine dunkelgrünlichblaue, bei p_H 8—9 eine lebhaft blaue Fluorescenz auf, die sich in zunehmend alkalischer Lösung (etwa oberhalb p_H 11) noch bedeutend verstärkt. — Die *Naphthionsäure* zeigt einen doppelten Farbwechsel. Unterhalb des p_H-Wertes 3 ist keine Fluorescenz bemerkbar. Bei p_H 4 tritt eine blaue Fluorescenzfarbe auf, die zwischen p_H 6,5 und 9 an Kraft bedeutend zunimmt. Oberhalb p_H 9 schließt sich der zweite Farbumschlag an: p_H 10 zeigt eine grünblaue, p_H 12 eine lebhaft gelbgrüne Fluorescenzfarbe. Als zweckmäßige Indikatormenge sind hier 3—4 Tropfen gesättigte Lösung auf 10 *ccm* Probe anzusehen. — Bei Verwendung eines Walpole-Komparators und einer Eichreihe rechnet der Verfasser mit einer Meßgenauigkeit von etwa 0,5 p_H.

Der gleiche Verfasser[4]) untersucht in einer zweiten Arbeit die

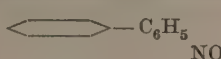
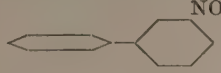
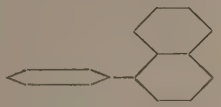
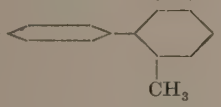
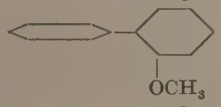
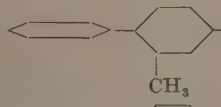
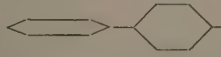
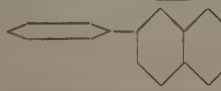
[1]) Soc. chem. Ind. Victoria (Proc.) **35**, 1001 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4766 (1936). — [2]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **106**, 191 (1936). — [3]) Ann. Chim anal. appl. [3] **18**, 173 (1936). — [4]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **18**, 289 (1936).

Fluorescenz-Eigenschaften einer Reihe von Naphtholderivaten, die nach dem Typ



[1])

gebaut sind und in denen der Rest R durch CH_3, C_6H_5, $C_6H_4NO_2$, $C_{10}H_7$ usw. ersetzt ist. Sämtliche Verbindungen schlagen im Gebiet von etwa 8,5—10 von Farblos nach fluorescierend Grüngelb um. Auftreten und Verschwinden ihrer Fluorescenz kann also beim Titrieren, besonders in getrübten oder in gefärbten Lösungen, vorteilhaft an Stelle eines Phenolphthalein-Umschlags treten. Zu p_H-Messungen sind die Indikatoren in gleicher Weise geeignet. Voraussetzung ist allerdings, daß natronalkalische (gemeint sind offenbar ätzalkalische R. Kl.), nicht aber ammoniakalische Lösungen vorliegen, da in den letzteren ein Umschlag auch bei viel stärker alkalischem p_H-Wert ausbleibt (oder aber es müssen hier statt der Naphtholverbindungen selbst ihre Natriumsalze verwendet werden; Entsprechendes gilt übrigens auch für die im vorhergehenden Bericht behandelte Naphthionsäure). Zweckmäßige Indikatormenge: 5—10 Tropfen konzentrierte alkoholische Lösung je 100 *ccm* Flüssigkeit. Die von Déribéré geprüften Verbindungen sind mit ihren Umschlagsgebieten im folgenden kurz zusammengestellt:

		Umschlagsgebiet
Naphthol AS		8,2 — 9,8
Naphthol AS—BS		8,5 — 10,2
Naphthol AS—BO		8,2 — 10,0
Naphthol AS—D		8,2 — 9,5
Naphthol AS—OL		8,2 — 9,5
Naphthazol NTR		8,5 — 10,0
Naphthol AS—RL		8,6 — 10,0
Naphthol AS—SW		8,5 — 10,0

[1]) In der nachstehenden Tabelle durch das Symbol R angedeutet.

Ebenfalls erwähnt zu werden verdient eine tabellarische Zusammenstellung von Farbindikatoren von demselben Verfasser[1]), die mit 92 Indikatorsubstanzen andere derartige Tabellen an Ausführlichkeit bedeutend übertrifft. An brauchbaren, aber weniger bekannten Indikatoren sind z. B. die folgenden aufgeführt:

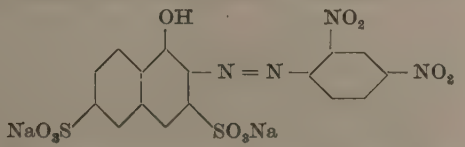
	Umschlagsgebiet	Farbumschlag	Konzentration ‰	Salzfehler	Eiweißfehler
Methylgrün	0,3—2,0	gelb/blaugrün	0,5—1	stark	schwach
Xylenolblau:					
1. Umschlag	1,2—2,8	rot/gelb	0,2—0,5	schwach	—
2. Umschlag	8,0—9,6	gelb/blau	0,2	—	—
Äthylorange	3,0—4,5	gelb/orange	1	—	—
Benzoylauramin G ..	5—5,6	violett/hellgelb	—	—	—
Nitrazingelb	6—7	gelb/blau	—	—	—
Brillantgelb (Colour Index 364):					
1. Umschlag	6—6,8	gelb/orange	1	schwach	stark
2. Umschlag	7,4—10	orange/braunrot	1	schwach	—
Tetrajodphenol-tetrajodsulfophthalein ..	6,2—7	braungelb/purpur	—	—	—
Phenoltetrajodsulfophthalein	7—8,2	braungelb/purpur	—	—	—
Phenoltetrabromsulfophthalein	7,4	hellbraun/purpur	1	schwach	schwach
Nilblau	10,2—12,1	blau/rosa	—	—	—

Auf Grund einer Untersuchung über Misch-Indikatoren empfehlen S. Hähnel und Britta Holmberg[2]) einige neue Kombinationen. Als besonders geeignet werden für Titrationen in wäßriger Lösung die Mischungen *Dimethylgelb-Methylenblau* (im Verhältnis 5:3, Umschlagspunkt = Grauton bei p_H 3,8), *Methylrot-Bromkresolgrün* (1:1, p_H 5,4), *Neutralrot-Methylenblau* (5:2, p_H 7,1) und *Neutralrot-Tetrabromphenolblau* (5:3, p_H 8,0) empfohlen. Für eine Reihe bestimmter (im Original einzeln angeführter) Titrationen in alkoholischem Medium kommen die erwähnten Mischungen *Dimethylgelb-Methylenblau* und *Neutralrot-Tetrabromphenolblau*, außerdem die Kombinationen *Phenolrot-Bromthymolbenzein* (3:2) und *Kresolrot-Thymolbenzein* (3:1) in Frage. Beachtenswert erscheint der Hinweis, beim Ansetzen jedes Misch-Indikators das

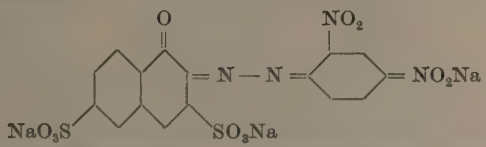
[1]) Ind. chimique **23**, 570 (1936). — [2]) Svensk Kemisk Tidskrift **47**, 4 (1935).

günstigste Verhältnis auch empirisch nachzuprüfen, da gelegentlich Abweichungen vom reinen Grauton vorkommen, die auf wechselnder Reinheit der Indikatorsubstanzen beruhen dürften. Über Einzelheiten der Anwendung beim Titrieren wird an anderer Stelle berichtet.

„Nitrazingelb" nennt H. Wenker[1]) eine Indikatorsubstanz, die durch Kuppeln von diazotiertem 2,4-Dinitroanilin mit 1-Naphthol-3,6-disulfosäure erhalten wird. Sie bildet rote, in Wasser, verdünnter Säure und Alkali leicht lösliche Krystalle. Die saure Lösung ist hellgelb; sie dürfte den Farbstoff in der normalen Azoform



enthalten. Der tiefblauen alkalischen Lösung dagegen liegt vermutlich die Pseudosäureform



zugrunde. Der sehr kontrastreiche Farbumschlag von Gelb nach Blau erfolgt mit großer Schärfe zwischen p_H 6,0 und 7,0. Zum Gebrauch dient zweckmäßig eine 0,1%ige wäßrige Lösung des Indikators. (Bei der beschränkten Zahl guter Indikatoren im Gebiet des Neutralpunkts wird das Nitrazingelb in vielen Fällen mit besonderem Vorteil Verwendung finden können. R. Kl.)

Versuche, durch analoge Kupplung von Dinitroanilinen[2]) mit anderen Naphtholderivaten[3]) weitere günstige Indikatoren zu erhalten, sind in einer neueren Arbeit des gleichen Verfassers[4]) beschrieben. Sie haben insofern zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt, als sich alle diese von Wenker dargestellten und untersuchten Azokörper dem Nitrazingelb entweder an Farbkontrast oder an Umschlagsschärfe oder auch in der Löslichkeit merklich unterlegen zeigten.

Zwei neue Universal-Indikatoren sind kürzlich von J. V. Dubský und A. Langer[5]) in dieser Zeitschrift beschrieben worden, und zwar ist eine Mischung für das saure, eine zweite für das alkalische Gebiet angegeben. Einzelheiten über Zusammensetzung und Farbumschläge sind aus der Originalmitteilung zu ersehen.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. **26**, 350 (1934). — [2]) 2,4-Dinitroanilin, 2,6-Dinitroanilin, 2,4-Dinitroanilin-6-sulfosäure, 2,6-Dinitroanilin-4-sulfosäure. — [3]) 1-Naphthol, 1-Naphthol-4-sulfosäure, 1-Naphthol-5-sulfosäure, 1-Naphthol-6-sulfosäure, 1-Naphthol-7-sulfosäure, 1-Naphthol-8-sulfosäure, 1-Naphthol-3,6-disulfosäure, 2-Naphthol, R-Salz, G-Salz. — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 40 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 442 (1936). — [5]) Diese Ztschrft. **107**, 187 (1936).

Ein im Handel erschienener „p_H-Generalindikator" (p_H 1—13) findet in einer Notiz von O. Schmidt[1]) Erwähnung.

Unter Verwendung von Indikatoren nach W. M. Clark und H. A. Lubs[2]) bestimmt H. T. Liem[3]) die Wasserstoff-Ionen-Konzentration einiger Alkaloidsalze. Für *Arecolinhydrochlorid* werden p_H 3,7; 4,8; 5,1, für *Atropinsulfat* 5,6; 6,6; 3,8, für *Yohimbinhydrochlorid* 5,8; 5,4; 5,2; 4, für *Cocainnitrat* 5 und 6,6 gefunden. Ausgezeichnet stimmen 4 Werte für *Chininhydrochlorid* 6,1; 6,2; 6,2; 6,4 und 6 Werte für *Chininsulfat* (6 × 6,0) überein. *Strychninnitrat:* 5,3; 5,4.

Für p_H-Messungen in sehr schlecht gepufferten Böden verbietet sich die Verwendung von Indikatoren, die ausgesprochene Säure- oder Basennatur besitzen. Die Bestimmung mittels „isohydrischer" Indikatoren liefert dagegen einwandfreie Ergebnisse. Als „Feldmethode" und für nur gelegentliche Bestimmungen in Laboratorien gibt S. Stene[4]) ein vereinfachtes isohydrisches Verfahren an, das auf der folgenden Grundlage beruht: Werden zwei verschiedene Volumina der zu messenden Flüssigkeit mit der gleichen Menge einer Indikatorlösung versetzt, die ihrerseits durch vorsichtige Neutralisation auf den sauren (oder auch alkalischen) Grenzwert ihres Umschlagsintervalls gebracht ist, so wird nach diesem Indikatorzusatz bei der kleineren Probe eine stärker saure (bezw. alkalische) Reaktion zu beobachten sein als bei der größeren Flüssigkeitsmenge (daß der p_H-Wert der Probe innerhalb des Umschlagsgebiets des gewählten Indikators liegt, ist selbstverständlich Voraussetzung!). Versetzt man nun beide Proben gleichmäßig mit Lauge (bezw. Säure), und zwar so lange, bis in beiden ein gleicher Farbton erreicht ist, so sind Indikatorlösung und Analyse isohydrisch geworden und der Farbton des Indikators gibt jetzt den unverfälschten p_H-Wert der Probe an. Zur praktischen Durchführung empfiehlt der Verfasser die Verwendung zweier Neßlercylinder, die zunächst mit gleichen Mengen Indikatorlösung und dann mit den verschiedenen Mengen der Probe (zweckmäßig 20 und 100 *ccm*) beschickt werden. Die Beobachtung des Farbtons erfolgt vertikal in der Richtung der Cylinderachsen, der Laugen-(Säure-)zusatz aus Mikrobüretten oder Tropfpipetten unter Verwendung von 0,001—0,0001 n-Lösungen. Wie ersichtlich, braucht man weder die Menge des Indikators, noch die Volumina der Probe und ebenso wenig die zugesetzten Mengen an Säure (Lauge) genau zu kennen. Es ist einzig erforderlich, daß die letzteren bei beiden Cylindern gleich sind. R. Klockmann.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. W. Fischbach.

Literatur. R. Strebinger, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil: Gewichtsanalyse, Elektroana-

[1]) Chem. Ztg. **60**, 946 (1936). — [2]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **65**, 232 (1924/25). — [3]) Pharm. Tijdschrift voor Nederl. Indië **13**, 162 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1761 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 398 (1936).

lyse, Gasanalyse. 2. Aufl., 100 Seiten. II. Teil: Maßanalyse, Elementaranalyse, Colorimetrie. 90 Seiten. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1937. Preis brosch. je RM 2.80.

Der I. Teil des Praktikums liegt nach Jahresfrist zum zweiten Mal vor, ein Zeichen dafür, daß das Büchlein seinen Zweck vollkommen erfüllt. Da die neue Auflage ein unveränderter Abdruck der ersten ist, kann auf deren Besprechung an dieser Stelle verwiesen werden[1]).

Der II. Teil, der die Maßanalyse, Elementaranalyse und Colorimetrie behandelt, schließt sich in Umfang und Aufbau dem ersten Teil in jeder Hinsicht an. Zunächst werden, sehr zweckmäßig und klar, im allgemeinen Teil Ausführungen über Titerlösungen, Gehaltsbestimmung der Maßflüssigkeiten, Ausführung von Maßanalysen und über die gebräuchlichen Meßgeräte gemacht. Im speziellen Teil werden behandelt Oxydimetrie, Jodometrie, Bromatometrie, Acidimetrie und Alkalimetrie, Titanometrie und Fällungsmaßanalyse. Für diese verschiedenen Arten der Maßanalyse sind jeweils mehrere Beispiele geschickt ausgewählt. In dem Abschnitt über Elementaranalyse sind nur die grundlegenden Verfahren zur Durchführung von Analysen organischer Substanzen berücksichtigt und mit Recht, denn es hat keinen Zweck, den Anfänger gleich mit Mikromethoden beginnen zu lassen. Auch die Colorimetrie ist entsprechend behandelt. Nach kurzer allgemeiner Besprechung der colorimetrischen Methoden werden 7 Beispiele gegeben.

Als Anleitung für das Praktikum ist das Büchlein sehr zweckmäßig. Namentlich muß auf die sehr übersichtlichen Indikatorentabellen verwiesen werden, in denen der p_H-Bereich, die Konzentration und das Lösungsmittel angegeben werden.

Man darf annehmen, daß sich der zweite Teil ebenso schnell einführen wird wie der erste. R. Fresenius.

Erdalkalien. Barium. C. Diaz-Villamil[2]) gibt eine gravimetrische Bestimmung des Bariums durch Wägung seines wasserfreien Oxalates an, die am besten folgendermaßen ausgeführt wird. Die neutrale Bariumlösung fällt man mit einer etwa 0,098 m-Ammoniumoxalatlösung in der Siedehitze und filtriert den Niederschlag, der mit dem Filtrat nachgewaschen wird, in einen Goochtiegel. Nach dem Trocknen bei 250° unter Durchleiten eines trocknen Luftstroms wägt man das wasserfreie Bariumoxalat. Die Bestimmung soll die gleichen Werte wie die Chromatmethode ergeben und wesentlich genauer sein als die titrimetrische Bestimmung mit Permanganat. Die Anwendung von Alkohol ist unnötig.

Calcium. J. V. Dubský und A. Langer[3]) erhöhen die Emp-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **106**, 200 (1936). — [2]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **34**, 580 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1978 (1936). — [3]) Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **8**, 47 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1766 (1936).

findlichkeit des Nachweises von Calcium mit 0,1 n-Ferrocyankaliumlösung durch vorherigen Zusatz einer stark ammoniakalischen 0,1 n-Cuprichloridlösung. Allerdings ist der Nachweis nicht sehr empfindlich (0,2 *mg* Ca/*ccm*). Barium und Strontium werden selbst in konzentrierten Lösungen nicht gefällt; mit Magnesium und Zink entstehen bläuliche gallertartige Niederschläge. In Berührung mit Luft oder beim Verdünnen der Lösung färbt sich der blaugrüne Calciumniederschlag rasch bräunlich. Nach S. A. Celsi[1]) soll der Niederschlag die Formel $[Fe(CN)_6]$ Cu . $Ca(NH_3)_4$. n H_2O haben. Zwecks näherer Feststellung der Zusammensetzung haben die Verfasser Versuche mit wechselnden Mengen KupferII- und Calciumchloridlösungen, Ferrocyankalium und Ammoniak vorgenommen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß für den blaugrünen, krystallinischen Niederschlag die beiden Formeln

$$[Fe(CN)_6]_2 \cdot Cu_2 \cdot Ca(NH_3)_8 \cdot (NH_4)_2 \cdot 6\ H_2O$$

oder

$$[Fe(CN)_6] \cdot Cu \cdot Ca(NH_3)_6 \cdot 2\ H_2O$$

anzuwenden sind. Für das Entstehen dieser oder jener Verbindung sind die Bedingungen noch nicht eindeutig festgelegt. Kalium ließ sich in beiden Niederschlägen durch Spektralanalyse nicht ermitteln.

Magnesium. Nach W. A. Danilow und S. E. Chainina[2]) kann die colorimetrische Magnesiumbestimmung in Silicatgesteinen und -fabrikaten in alkalischer Lösung mit Diaminreinblau pf mit guter Genauigkeit bei Gehalten unter 5—6% Magnesiumoxyd vorgenommen werden. Man verwendet zweckmäßig eine 0,01%ige wäßrige Farbstofflösung. Die Konzentration der Lösung an Magnesium-Ionen soll 0,2 *mg* in 2 *ccm* nicht übersteigen.

W. A. Danilow und W. A. Tschaban[3]) untersuchen den Einfluß der Alkoholkonzentration auf die Genauigkeit der maßanalytischen Magnesiumbestimmung und empfehlen, den erhaltenen Magnesiumammonphosphat-Niederschlag mit 2%igem Alkohol ammoniakfrei auszuwaschen. W. Fischbach.

Schwefel, Sulfat, Sulfid, Hydrosulfid. Die von I. Kangun und E. Dondim[4]) angegebene Schwefelbestimmung in Schwefelkiesen, die für die Technik als genügend genau befunden wurde, bringt nichts wesentlich Neues. Der Kies (0,5 *g*) wird mit 10 *ccm* Königswasser aufgeschlossen; nach Zugabe von 30 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Alkohol wird 2—3 min gekocht und im 500 *ccm*-Meßkolben auf 250 *ccm* verdünnt. Das Eisen wird mit Ammoniak gefällt, die Lösung auf 50—60° erwärmt und auf Volumen gebracht. In 100 *ccm* fällt man in gewöhnlicher Weise mit Bariumchloridlösung.

---

[1]) An. Farm. Bioquim. **5**, 85 (1934); vergl. diese Ztschrft. **104**, 128 (1936). — [2]) Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. (russ.) **2**, 338 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3451 (1936). — [3]) Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. (russ.) **2**, 339 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3450 (1936). — [4]) Ukrain. chem. Journ. **10**, 311 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3722 (1936).

M. W. Alexejewa[1]) schlägt zur Bestimmung kleiner Konzentrationen von Sulfat, Sulfit, Sulfid zunächst für das Sulfat folgende nephelometrische Methode vor. Die zu untersuchende Lösung wird in einem Reagensglas (20 *ccm*) auf 10 *ccm* aufgefüllt und mit 1 *ccm* Salzsäure und 2 *ccm* einer 10%igen Bariumchloridlösung versetzt. Nach 10 min vergleicht man auf schwarzem Grund mit in gleicher Weise hergestellten Vergleichslösungen (Sulfatgehalt 0,01—0,1 *mg*, 10 *ccm* Wasser, 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und 2 *ccm* Bariumchloridlösung). Es lassen sich so in 10 *ccm* 0,14—0,02 *mg* Sulfat bestimmen.

Für Schwefelwasserstoff wird die colorimetrische Bestimmung als Bleisulfid unter Zusatz von 2 *ccm* einer 1%igen Dextrinlösung zur alkalischen Sulfidlösung von 15 *ccm* angewendet, da die colorimetrische Bestimmung durch Methylenblau sich trotz ihrer großen Empfindlichkeit für die Praxis als ungeeignet erwiesen hat.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Sulfit und Sulfid wurde die Anwendbarkeit der Methode von V. Gurewitsch[2]) untersucht und folgende Abänderungen vorgeschlagen: Die gravimetrische Bestimmung des Sulfats wird durch die angegebene nephelometrische oder durch Kombination der nephelometrischen mit der colorimetrischen ersetzt.

L. v. Zombory[3]) bestätigt, daß die maßanalytische Bestimmung des Sulfat-Ions mit rhodizonsaurem Natrium als Indikator in wasserlöslichen Sulfaten in saurer und neutraler Lösung gute Werte ergibt.

R. T. Sheen und H. L. Kahler[4]) benutzen zur direkten Titration von Sulfaten die von W. C. Schroeder[5]) vorgeschlagene Methode. An Stelle von Äthylalkohol oder denaturiertem Alkohol verwenden sie mit gleich gutem Erfolg Isopropylalkohol zur Herabsetzung der Löslichkeit des Bariumsulfats und zur Erhöhung der Fällungsgeschwindigkeit. Der Einfluß des Phosphat-Ions kann in weitgehendem Maße dadurch unwirksam gemacht werden, daß vor der Titration der p_H-Wert der Lösung auf annähernd 4 gebracht wird unter Verwendung von Bromkresolgrün als Indikator. Die Methode ist zur Sulfatbestimmung noch aus 3%iger Lösung geeignet. Die Menge des zugesetzten Tetrahydrochinon-Indikators richtet sich nach der Menge des zu bestimmenden Sulfates (0,1—0,8 *g*). Andere Ionen, mit Ausnahme von $Fe^{\cdot\cdot(\cdot)}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, stören die Titration nicht. Bei hohen Konzentrationen hat sich ein Zusatz von Natriumchlorid als zweckmäßig erwiesen, da hierdurch der Endpunkt schärfer wird. Bei sehr kleinen Sulfatmengen ist die Betz-Hellige-Komparatormethode[6]) vorzuziehen.

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 616 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2594 (1936). — [2]) Journ. Russ. phys. chem. Ges. (russ.) **62**, 111 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 75 (1931). — [3]) Magyar chem. Folyóirat **41**, 189 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3369 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 127 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 403 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 282 (1934). — [6]) R. T. Sheen, H. L. Kahler, E. M. Ross, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 262 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 151 (1936).

J. E. Ricci[1]) bestimmt die Alkalisulfate durch direkte Titration mit 0,1 m-Bleinitratlösung unter Verwendung einer 0,5%igen Lösung von Eosin Y. Die Nitratlösung wird gegen Kaliumjodat gestellt.

Zur neutralen Sulfatlösung (6—20 *ccm*), deren Volumen für die unten angegebenen Mengen nach der Titration etwa 30—40 *ccm* betragen soll (bei größerem Volumen wird der Umschlag undeutlich), gibt man 12 Tropfen der Indikatorlösung hinzu und läßt dann tropfenweise die Bleinitratlösung unter Umschütteln zufließen. Nach Zugabe von etwa 2—3 *ccm* der letzteren besitzt das Gemisch aus Niederschlag und Flüssigkeit eine zwischen Gelb und Fleischfarben liegende Färbung und jeder weitere Tropfen erzeugt eine Rotfärbung (rotes Bleisalz des Eosins), die jedoch beim Umschütteln in der gefärbten Lösung verschwindet. Gegen Ende der Titration, die sich durch eine deutlich blaßrote Färbung zu erkennen gibt, muß sehr langsam titriert und kräftig geschüttelt werden.

Nach dieser Methode lassen sich 0,10—0,25 *g* Sulfat titrieren, jedoch erhält man die besten Ergebnisse (Fehler $\pm$ 0,5%) mit 0,15—0,20 *g* unter Verwendung einer empirisch hergestellten Vergleichslösung.

Zur Titration hat sich die 0,1 m-Lösung am zweckmäßigsten erwiesen. Für kleinere Sulfatmengen verwendet man weniger Indikator und titriert in einem entsprechend kleineren Volumen.

Die Titration wird durch die Gegenwart von 1—2 *g* Alkalichlorat, 1 *g* Alkalinitrat, 0,05 *g* Natriumchlorid und 0,02 *g* Kaliumjodid nicht beeinträchtigt.

Das von N. A. Tananajew und J. N. Kremer[2]) angegebene argentometrische Verfahren für die Bestimmung von Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid beruht auf den Gleichungen

$$Na_2S + 2\,AgNO_3 = Ag_2S + 2\,NaNO_3$$
$$NaHS + 2\,AgNO_3 = Ag_2S + NaNO_3 + HNO_3.$$

In 2 Erlenmeyerkolben werden zu je 25 *ccm* der zu untersuchenden Lösung je 50 *ccm* Silbernitratlösung bestimmten Gehaltes hinzugegeben. In dem einen Kolben titriert man unter Zusatz von Eisenalaun und Schwefelsäure mittels Rhodanammoniums das überschüssige Silbernitrat zurück. Bei der zweiten Bestimmung wird durch Zusatz von Natriumchloridlösung der Überschuß an Silbernitrat entfernt und die nach der Gleichung II gebildete freie Säure mit Lauge (Methylrot) titriert. Die Methode liefert befriedigende Werte. W. Fischbach.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Elisabeth Drexler. K. Fresenius.

Literatur. V. Grignard, Traité de Chimie organique. Band IV. 828 Seiten. Verlag von Masson & Cie, Paris 1936. Preis geb. fr. 240.—.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 130 (1936). — [2]) Ukrain. chem. Journ. **10**, 30 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3369 (1936).

Die ersten drei Bände des groß angelegten französischen Handbuches der organischen Chemie sind an dieser Stelle[1]) im vorigen Jahr besprochen worden. Nunmehr liegt der vierte Band vor, in dem die Beschreibung der isocyclischen Kohlenwasserstoffe fortgesetzt wird.

Im ersten großen Abschnitt behandelt L. Bert das Benzol und seine Struktur und im Zusammenhang damit die Beziehungen zwischen den Benzolverbindungen und den aliphatischen und cyclischen Derivaten. Cl. Duval hat die Benzolkohlenwasserstoffe bearbeitet, während der Abschnitt über die Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe aus der Feder von F. Swarts stammt. Der Abschnitt über die Sulfonsäuren, die Sulfinsäuren usw. sowie über die Sulfone hat wieder Cl. Duval zum Verfasser. J. Doeuvre behandelt die Nitroderivate, die Nitrohalogenverbindungen und ähnliche. Mlle. P. Amagat, L. Piaux und R. Heilmann haben einzeln die verschiedenen Teile des Abschnitts über Kohlenwasserstoffe mit mehreren nicht kondensierten Benzolkernen bearbeitet. An das kurze Kapitel über die Industrie der Chlorderivate von J. Lichtenberger schließt sich der Abschnitt über das Petroleum an, der in seinen einzelnen Teilen von G. Hugel und von H. Weiss und L. Boisselet stammt. Die Industrieprodukte, die aus den festen Brennstoffen gewonnen werden, bilden den letzten großen Abschnitt, dessen Verfasser P. Baud ist. Der Band IV bringt, worauf besonders hingewiesen sei, vor dem eigentlichen Text einen lesenswerten Nachruf für den zu früh verstorbenen berühmten Herausgeber des Werkes, Victor Grignard, und sein Bild. Die Verfasser des Nachrufs, G. Dupont und R. Locquin, setzen ihrem Meister das schönste Denkmal, indem sie sein Werk fortführen und es zum Abschluß bringen wollen. Die Bände I und III waren bereits erschienen, die Bände II und IV lagen fertig vor und die Arbeiten für die Bände V und VIII waren schon weit vorgeschritten, als der Tod im Dezember 1935 Grignard im Alter von 64 Jahren seiner Arbeit entriß. Möge es seinen Nachfolgern vergönnt sein, das Werk gemeinsam mit Paul Baud im Geiste Grignards zu vollenden.

R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Einen Beitrag zur Methodik der Bestimmung von Keto-Enol-Gemischen liefern F. Seidel, W. Thier, A. Uber und J. Dittmer[2]). Bei der Untersuchung der Mengenverhältnisse eines Gemisches von C-Acetyl-acetessigester (I. Sdp. $_{16}103$ –104^0) und O-Acetyl-acetessigester (II. Sdp. $_{11}97^0$), die sich wegen des geringen Unterschiedes der Siedepunkte durch fraktionierte Destillation nicht trennen lassen, haben sich die Verfasser einer Methode bedient, die den Umstand ausnutzt, daß der C-Acetyl-acetessigester (I) ein Keto-Enol-Gemisch[3]) darstellt und der Brom-Titration nach K. H. Meyer[4]) zugänglich ist, während der O-Acetyl-acetessigester (II) kaum merkbar mit Brom reagiert.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 144 (1936), **105**, 299 (1936). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 650 (1936). — [3]) F. Seidel, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1205 (1932). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 2852 (1912).

I. $(CH_3 . CO)_2CH . COOC_2H_5$ II. $CH_3 . C(=CH . COOC_2H_5) . O . CO . CH_3$

Bei diesen Untersuchungen stellten die Verfasser, angeregt durch eine Privatmitteilung von A. Goldberg (Chemnitz), Versuche über die alkalimetrische Bestimmung des in Enol-Form vorliegenden C-Acetyl-acetessigesters an. Dabei ergab sich durch Vergleich mit den Resultaten des Brom-Titrationsverfahrens, daß sich in der Tat bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator die vorhandene Menge der Enol-Form der genannten Verbindung mittels kohlensäurefreier 0,2 n-Alkalilauge (oder auch mittels Baritwassers) ohne weiteres titrieren läßt. Demgegenüber verbraucht der O-Acetyl-acetessigester (II) kaum Alkalilauge. Auch bei Triacetylmethan ergab das alkalimetrische Verfahren gute Resultate, nicht dagegen bei der Untersuchung des unsubstituierten Acetessigesters, da dessen Enolform einen zu wenig ausgeprägten Aciditätsgrad besitzt und da außerdem die mit der 0,2 n-Alkalilauge zugefügte Wassermenge den Enolgehalt ändert, was sich auch bei der Titration mit Brom unter Wasserzugabe zeigte.

Für die alkalimetrischen Bestimmungen wurden jeweils 1 *ccm* alkoholische Phenolphthaleinlösung (1 : 100) und 0,2 n-Lauge (carbonatfrei) benutzt. Elisabeth Drexler.

Für die Bestimmung von Äthyl- und Methylalkohol in natürlichen ätherischen Ölen wurden von R. Garnier und L. Palfray[1]) die Methoden von Zeisel und von Thorpe dadurch geprüft, daß sie zur Analyse künstlicher Gemische bekannter Zusammensetzung angewendet wurden. Die Verfasser halten zur Bestimmung des in bulgarischem Rosenöl als normaler Bestandteil vorhandenen Äthylalkohols[2]) die Zeiselsche Methode für geeigneter und weisen darauf hin, daß E. J. Parry und J. H. Seager[3]) in Rosenölen vermutlich deshalb einen solch niedrigen Alkoholgehalt festgestellt haben, weil sie die Methode von Thorpe benutzten oder weil die untersuchten Rosenöle auf unrationelle Weise gewonnen worden waren. Die Verfasser stellen nämlich fest, daß bei rationeller Darstellungsweise, d. h. bei Destillation im Rotationsapparat oder in mit Dampf geheizter Apparatur mit guter Kühlvorrichtung stets Rosenöle mit hohem Alkoholgehalt gewonnen werden.

Elisabeth Drexler.

Über eine acidimetrische Bestimmung von o-Oxychinolin berichtet A. Castiglioni[4]). Er hat festgestellt, daß o-Oxychinolin mit Bromwasser nicht 5,7-Dibrom-8-oxychinolin bildet, sondern eine Tribrom-Verbindung, nach dem Chem. Zentrbl. 5, 7, 0-Tribrom-8-oxychinolin, das zwischen 128° und 130° unter Zersetzung schmilzt und in Chloroform

[1]) Perfum. essent. Oil Rec. **26**, 259 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3713 (1935). — [2]) R. Garnier und S. Sabetay, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**, 1748 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2668 (1934). — [3]) Perfum. essent. Oil Rec. **25**, 213 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2300 (1934). — [4]) Annali Chim. Appl. **25**, 236 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2710 (1935).

und Aceton leicht, in Alkohol, Methanol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin schwer und in Alkalien nicht löslich ist. Das in der Verbindung am Sauerstoff haftende Brom läßt sich leicht abspalten und quantitativ jodometrisch bestimmen.

Da also feststeht, daß bei der Einwirkung von Brom auf o-Oxychinolin ein Tribromsubstitutionsprodukt entsteht und demnach bei der Reaktion 3 Mol. Bromwasserstoff frei werden, besteht in der quantitativen Bestimmung des Bromwasserstoffs zugleich eine quantitative Methode der Bestimmung von o-Oxychinolin, und zwar durch Titration mit n-Natronlauge. Da jedoch die Behandlung von o-Oxychinolin mit Bromwasser in salzsaurer Lösung vorgenommen wird, muß die Titration 1. vor Zugabe des Bromwassers, 2. nach Beendigung der Reaktion ausgeführt werden. Aus der Differenz der beiden Titrationen läßt sich der Gehalt an Bromwasser und damit auch der an o-Oxychinolin errechnen. Elisabeth Drexler.

Eine elektrometrische Analyse von Nitroso-β-naphthol (Viridon) beschreiben L. I. Belenki und I. I. Ssokolow[1]). Bei dem Verfahren wird die alkoholische Lösung von Nitroso-β-naphthol, das in Form der Nitritpaste, als Bisulfitverbindung oder als eisenhaltige Druckfarbe vorliegt, mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt und darauf mit 0,1 n-Zinnchlorürlösung mit Hilfe einer glatten Platin-Indikatorelektrode und einer gesättigten Kalomel-Hilfselektrode titriert. Die Verfasser erwähnen, daß sich auf dieselbe Weise auch andere Nitrosoverbindungen, wie Dinitroresorcin, Nitrosodiphenylamin u. a., bestimmen lassen und daß durch die Methode allgemein die Menge vorhandener Nitrosogruppen in organischen Verbindungen festgestellt werden kann. Elisabeth Drexler.

Über eine neue Anwendung von Chloramin in der organischen Analyse berichtet L. Všetečka[2]). Auf die Feststellung, daß 1 Mol. Harnsäure bei Oxydation durch Chloramin in alkalischer Lösung genau 2 Mol. Chloramin verbraucht, gründet sich eine einfache maßanalytische Methode zur Bestimmung der Harnsäure. Man geht dabei in folgender Weise vor: Die mit 2—3 *g* Natriumbicarbonat alkalisch gemachte Harnsäurelösung wird mit 2—3 Tropfen n-Kaliumjodidlösung und 1—2 *ccm* einer 1%igen alkoholischen Lösung von α-Naphthoflavon versetzt und mit einer 0,1 n- oder 0,01 n-Chloraminlösung titriert. Zur Harnsäurebestimmung in Harn werden 2 *ccm* Harn auf 100 *ccm* verdünnt und mit 0,01 n-Chloraminlösung titriert.
Elisabeth Drexler.

Ein Bestimmungsverfahren für Salze organischer Säuren hat R. M. Hitchens[3]) angegeben: Das von D. Henville[4]) für Natriumsalicylat und -benzoat empfohlene Verfahren zur Bestimmung des Kations ist

[1]) Wiederaufbau Textilind. (russ.) **14**, Nr. 4, 34 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3954 (1935). — [2]) Časopis českoslov. Lékárnictva **15**, 51 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3954 (1935). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **24**, 11 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1917 (1935). — [4]) Analyst **52**, 149 (1927); vergl. diese Ztschrft. **106**, 79 (1936).

allgemein anwendbar auf wasserlösliche Salze solcher Säuren, die in Wasser wenig löslich und in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel leicht löslich sind und deren K[1]) $< 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ ist, während K der Base $> 10^{-6}$ ist. Solche Salze sind außer den obengenannten die entsprechenden Ammoniumsalze, Magnesium-, Zink-, Strontiumsalicylat, diäthyl- und phenyläthylbarbitursaures Natrium. Das vereinfachte, für USPXI vorgeschlagene Verfahren mit nur einer Ätherausschüttelung gibt außer bei Natrium- und Ammoniumbenzoat um 0,5% zu niedrige Werte. K. Fresenius.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Fleisch, Bouillonwürfeln, Knochen und Fischen. Zur Frischebeurteilung des Fleisches nimmt A. Zwilling[2]) Stellung. Der Verfasser hat eine ganze Reihe von Untersuchungsmethoden zur Feststellung des Frischezustandes nachgeprüft. Als sehr empfindlich erwies sich die Magnesiaprobe[3]); auch die Benzidinprobe[4]) war noch genügend empfindlich; ferner kann auch die Neßlerreaktion noch zur Bestätigung einer fortgeschrittenen Fleischfäulnis herangezogen werden. Die anderen Methoden (p_H-Bestimmung, Sauerstoffzehrung nach J. Tillmans, Methylenblauprobe, Ebersche Probe u. a.) sind zu unempfindlich. Die Arbeit ist lückenhaft und unübersichtlich.

Die Bedeutung des Ammoniak- und Aminostickstoffs für die Beurteilung der Fleischqualität heben I. A. Smorodinzew und N. N. Krylova[5]) hervor. Beim Altern des Fleisches wurde festgestellt, daß die Veränderungen im Gesamtstickstoffgehalt, im Aminostickstoffgehalt und im Ammoniakstickstoffgehalt nicht synchron verlaufen. Der Gesamtstickstoff steigt bei 34° innerhalb 2—3 Tagen um 30—40%, der Aminostickstoff um 40—50%, das Ammoniak um den 6,5fachen Betrag des in der ersten Stunde vorhandenen Gehaltes. Durch derartige Werte wird Verdorbenheit angezeigt. Zu beachten ist allerdings, daß der Aminostickstoff nur 5—6%, der Ammoniakstickstoff nur 1% des Gesamtstickstoffs ausmacht.

G. Busch[6]) hält die Methode von W. Walkiewicz[7]) für geeignet zum Nachweis der Fleischfäulnis. In Übereinstimmung mit Walkiewicz wurde bei einem p_H-Wert von 6,2 positive Quecksilberchloridreaktion erhalten. Proben, die bei 0° aufbewahrt worden waren, lieferten schon bei einem p_H-Wert von 6,0 positive Reaktionen.

---

[1]) Elektrolytische Dissoziationskonstante. — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 148 (1936). — [3]) L. M. Horowitz-Wlassowa, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 239 (1928); vergl. diese Ztschrft **76**, 473 (1929). — [4]) Methode und Literatur fehlen. — [5]) Bull. de la soc. de chim. biol. **18**, 747 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3855 (1936). — [6]) Ztschrft. f. Fleisch- und Milchhyg. **46**, 421 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2468 (1936). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 443 (1937).

Auf eine Vereinfachung der Kreatininbestimmung in Bouillonwürfeln nach Th. Sudendorf und O. Lahrmann[1]) macht G. Walter[2]) aufmerksam. Sie beruht darauf, daß die Lösung nach der Behandlung mit Permanganat nicht von dem dann ausgeschiedenen Braunstein restlos abfiltriert wurde, sondern daß man vorher erst auf 100 *ccm* genau auffüllte und dann in einem aliquoten Teil des Filtrats die Pikrinsäurefärbung erzeugte.

Mit der Altersbestimmung fossiler Knochenfunde auf chemischem Weg hat sich J. Gangl[3]) befaßt. Bei 500jähriger Lagerungszeit fällt die Jodzahl des mit Petroläther extrahierten Fettes der Knochen auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Beobachtungen unter der Quarzlampe waren erfolglos.

Beiträge zur Analyse von Fischen bringt M. E. Stansby[4]). In der vorliegenden Arbeit befaßt sich der Verfasser mit der Prüfung des Öles von Fischfleisch. Zur Untersuchung werden 20 *g* fein zerriebenes Fischfleisch ohne Häute und Gräten unter Zusatz von 25 *g* Natriumsulfat mit 100 *ccm* Äther 30 min geschüttelt. Man filtriert 20 *ccm* der Lösung und wäscht 2mal mit je 5 *ccm* Äther aus; nach Verdampfen des Äthers wird der Rückstand gewogen. Zur Bestimmung der Peroxydzahl werden weitere 20 *ccm* Lösung mit 50 *ccm* Eisessig-Chloroformmischung (60% + 40%) und 1 *ccm* gesättigter Kaliumjodidlösung vermischt und genau 1 min durch kreisende Bewegung geschüttelt. Nach Zusatz von 100 *ccm* 0,05%iger Stärkelösung wird mit 0,01 n-Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Purpurfärbung titriert. Wurden a *ccm* verbraucht, so ist die Peroxydzahl = 0,5 . 0,01 a/Öleinwage. Frische ausgenommene Makrelen zeigten Werte von 0—0,6; nach 11 Tagen stiegen die Werte auf 5—8,8, nach 17 Tagen auf 19,0—37,0.

Mit der Haltbarkeit fabrikmäßig hergestellter Salzheringe hat sich I. W. Perschin[5]) befaßt. Der Verfasser erhitzte die mit Methylenblau angefärbte und mit Vaselinöl überschichtete Heringslake 30 min im siedenden Wasserbad. Entfärbung des Methylenblaus ist ein Anzeichen (allerdings kein absolut sicheres Anzeichen) der beginnenden Fäulnis. Auch der Rückgang des Redoxpotentials von + 0,10 V oder höheren Werten auf 0 bis — 0,3 V kann als Anzeichen des beginnenden Verderbens gelten. Dagegen gibt die Bestimmung der flüchtigen Stickstoffbasen keinen zuverlässigen Anhaltspunkt. Gleichfalls geeignet für die Beurteilung der Güte von Salzheringen ist der durch Wasserdampfdestillation ermittelte Indolgehalt. Während frische Ware im Kilogramm unter 0,01 *mg* Indol enthält, steigt der Wert beim Auftreten eines fauligen Geruchs auf 0,5 *mg* an. R. Strohecker.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **56**, 64 (1917). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 529 (1936). — [3]) Oesterr. Chem. Ztg. **39**, 79 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1817 (1936). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 616 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 891 (1936). — [5]) Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theor. angew. Chem. 1932 (russ.) **2**, 383, 384 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1269, 1270 (1936).

Untersuchung von Eiern und Eiwaren. V. Heiman und J. S. Carver[1]) haben den Eiklar-Index als physikalisches Maß für die Eiqualität herangezogen. Unter Eiklar-Index verstehen die Verfasser das ausgemessene Verhältnis von Höhe und Breite des über einer Glasplatte ausgegossenen Ei-Inhaltes, bezw. Eiklars. Ganz frische Eier zeigten einen Index von 0,106. Die 5 Güteklassen zeigten durchschnittlich Werte von 0,124; 0,099; 0,069; 0,048; 0,032.

Eine Mikrobestimmung zur Ermittelung des Ammoniakstickstoffes in Eiern haben Selma L. Bandemer und Ph. J. Schaible[2]) ausgearbeitet. Als Apparat verwenden die Verfasser eine Petrischale (10 *cm* Durchmesser), in der ein Glasring von 5 *cm* Durchmesser befestigt (zementiert) ist, wodurch der Schaleninhalt in zwei getrennte Kammern geteilt wird. In die innere Kammer gibt man 5 *ccm* 0,005 n-Salzsäure, in die äußere Kammer 2 *ccm* ammoniakfreies Wasser. Man bedeckt dann die Schale mit einer zweiten Schale. Unter leichter Lüftung der oberen Schale gibt man jetzt in die äußere Kammer 5 *ccm* Eiweiß. Nach dem Bedecken wird vorsichtig durch rotierende Bewegung gemischt. Jetzt setzt man zu der äußeren Kammer noch 2 *ccm* gesättigte Kaliumcarbonatlösung und mischt wiederum. Darauf beschwert man die Schale mit einem Gewicht und stellt 1½ Stdn. in einen Brutschrank bei 38°. Danach wird der Säureüberschuß mittels 0,0025 n-Natronlauge zurücktitriert. In entsprechender Weise werden Eigelb und Gesamtei-Inhalt untersucht.

Ein neues Schnellverfahren zur Ermittelung der Eierzahl in Teigwaren beschreibt G. Nadai[3]). Arbeitsvorschrift: Die lufttrockne Teigware wird mit absolutem Alkohol (Teigwarengewicht: Alkoholvolumen wie 1:5) heiß extrahiert. Die Erhitzung soll 15—20 min dauern. Nach der Erhitzung läßt man die verwendeten Erlenmeyerkolben verschlossen 5—10 min an der Luft und nach erfolgter Gewichtsergänzung in fließendem Wasser abkühlen, bis die Temperatur 20° erreicht ist. Zur eigentlichen Versuchsausführung werden in den in Abb. 2 (S. 51) dargestellten Zentrifugengläsern a und b 20 *ccm* alkoholischer Teigwarenauszug mit 10 *ccm* Aceton, 1 *ccm* n-Salzsäure und 3 *ccm* Eisenmolybdänreagens (2 Vol. Ammoniummolybdatlösung, 3%ig, + 5 Vol. 20%ige Ferrichloridlösung) versetzt. Bei Zentrifugenrohr c verwendet man die doppelten Mengen. Nach jedem Zusatz ist gut durchzumischen. Nach 1stündigem Stehen zentrifugiert man den gebildeten metallsalzhaltigen Phosphatidkomplex ab. Im allgemeinen genügt eine Zentrifugierdauer von 15 min. Danach wird der Stand des Niederschlags im kalibrierten Rohr abgelesen. Eifreie Ware zeigt im 50 *ccm*-Glas ein Niederschlagsvolumen von 0,05 *ccm*, Erzeugnisse mit 1 Ei auf 500 *g* Mehl ein solches von 0,25 *ccm*, Erzeugnisse mit 2 Eiern 0,65 *ccm*, solche mit 3 Eiern 1,10 *ccm*. Zentrifugenrohr a kann nur bis zu Gehalten von 2 Eiern verwendet werden. Bei höheren Eigehalten verwendet man

[1]) Poultry Sci. **15**, 141 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 207 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 201 (1936). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 157 (1936).

Rohr b oder c. Die Methode beruht darauf, daß durch das Fällungsreagens nur die Eidotterphosphatide, nicht dagegen die Weizenphosphatide gefällt werden.

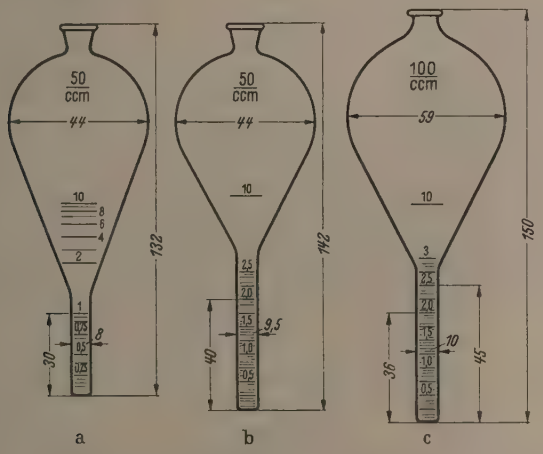


Abb. 2.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Lecithinphosphorsäure in Eierbackwaren und Advocaat wird nach W. Schut[1]) bei Eiergebäck 1 *g* mit 10 *ccm* 96%igem Alkohol 20 min ausgezogen. 3 *ccm* des Auszuges werden in einem 25 *mm*-Mikrokolben eingedampft und mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure sowie 1,5 *ccm* Perhydrol in üblicher Weise verbrannt. Nachdem man durch Verdünnen mit 5 *ccm* Wasser und 15 min langes Erhitzen im Wasserbad die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure umgewandelt hat, gibt man nacheinander 10 *ccm* Wasser, 1 *ccm* 20%ige Natriumbisulfitlösung, 1 *ccm* Ammoniummolybdatlösung (25 *g* Ammoniummolybdat in 500 *ccm* n-Schwefelsäure) sowie 1 *ccm* Reagens (0,2 *g* Monomethyl-p-aminophenolsulfat + 20 *g* Natriumbisulfit in 100 *ccm* Wasser) zu. Nachdem man gleichzeitig mit der Standardlösung (4,3940 *g* Dikaliumphosphat + 1 *g* Solbrol im Liter; man verdünnt 10 *ccm* davon auf 1 *l*) 5 min im Wasserbad bei 60° erhitzt hat, wird colorimetriert. Advocaat wird in ähnlicher Weise untersucht, nur daß statt 3 *ccm* alkoholischen Auszuges hier 6 *ccm* verwendet werden. R. Strohecker.

Untersuchung von Käse. Zur Methodik des Babcockverfahrens zur Fettbestimmung in Käse empfiehlt H. E. Ross[2]), an Stelle des üblichen Zusatzes von heißem Wasser vor Zugabe der Schwefelsäure kaltes Wasser zu verwenden (10 *ccm*), da anderenfalls infolge der sich ent-

[1]) Chem. Weekbl. **33**, 459 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2042 (1936). — [2]) Nat. Butter Cheese Journ. **27**, 18 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3737 (1936).

wickelnden Hitze Verbrennungen entstehen, die die Fettsäule braun färben.

Eine vereinfachte Käsefettbestimmung nach Gerber beschreibt J. Peltzer[1]). Arbeitsvorschrift: 2,5 *g* von Rinde befreiter, fein zerriebener Käse werden auf einem 7—8 *qcm* großen Cellophanstück genau abgewogen und derart eingewickelt, daß das Päckchen in ein Milchbutyrometer nach Gerber eingeschoben werden kann. Vorher hat man das Butyrometer mit 10 *ccm* Schwefelsäure beschickt. Man setzt dann 1 *ccm* Amylalkohol zu, füllt bis zum Hals mit Wasser und verschließt dann mit dem Fibu-Verschluß. Man schüttelt jetzt so lange, bis sich keine Käseteilchen mehr zeigen (Stopfen nach oben). Dann zentrifugiert man ohne nochmalige Erwärmung 5—8 min und liest bei 65° ab. Die gefundenen Werte, multipliziert mit 4,4 (= 11:2,5), ergeben den Prozentgehalt des Fettes im Käse. Auch bei Mayonnaise und Fleischwurst ist das Verfahren anwendbar. Es liefert etwa 0,1—0,3% höhere Werte als das Verfahren nach Schmid-Bondzinski-Ratzlaff.

R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. F. Neumüller. W. Dehio. K. Fresenius. P. Haas.

Literatur. W. W. Skinner, Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. 4. Auflage. 1935. 710 Seiten. Verlag Association of Official Agricultural Chemists, Washington D. C. 1936. Preis $ 5.50.

Das Methodenbuch der A. O. A. C. (Association of Official Agricultural Chemists), das alle 5 Jahre neu herausgegeben wird, liegt in der 4. Auflage für das Jahr 1935 vor. Es ist, wie nicht anders zu erwarten war, sehr sorgfältig neu bearbeitet worden. W. W. Skinner hat im Verein mit dem Committee on Editing Methods of Analysis [E. M. Bailey (Chairman), L. E. Warren, J. W. Sale, G. G. Frary, H. A. Lepper und Marian E. Lapp] die Neuauflage herausgegeben. Einige nicht befriedigende Methoden sind in Wegfall gekommen, viele andere dagegen haben als Versuchsmethoden Aufnahme gefunden. Alle diese Methoden hier aufzuführen, ist natürlich nicht möglich. Es kann vielmehr auf die Besprechung der vorigen Auflage an dieser Stelle[2]) verwiesen werden. Der Umfang des Buches hat um mehr als 100 Seiten zugenommen, ein Beweis dafür, wieviele neue Methoden aufgenommen worden sind. Der Kreis der Stoffe, für die Untersuchungsmethoden angegeben worden sind, ist sehr groß; er umfaßt nicht nur den Boden, die Dünge- und Futtermittel, sondern auch sämtliche Lebensmittel und darüber hinaus Pflanzenschutzmittel, Drogen, Leder, Farben, Öle, Fette, Wachse und anderes mehr.

---

[1]) Mitt. d. Vereins deutsch. Lebensmittelchem. **5**, 54 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 72 (1932).

A. Sanfourche, Le Controle Analytique dans l'Industrie chimique minérale. 547 Seiten. Verlag von Masson et Cie, Paris 1936. Preis geb. fr. 120.—.

Das vorliegende Buch ist für den in der französischen chemischen Industrie stehenden Chemiker bestimmt. Es bringt eine übersichtliche Zusammenstellung aller Methoden, die zur Zeit in den Laboratorien der betreffenden industriellen Betriebe gebräuchlich sind. Nachdem der Verfasser die Probenahme von Flüssigkeiten und festen Substanzen behandelt hat, gibt er im I. Teil die allgemeinen Grundlagen der Gewichtsanalyse, der Dichtemessung, der Gasanalyse, der Maßanalyse und der Analyse des Wassers; dann geht er näher auf die Analyse der festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffe ein, soweit sie für die Industrie von Interesse ist. Daran schließen sich im II. Teil die Methoden, die in der anorganischen Großindustrie (Chlor, Salzsäure, Eau de Javelle, Chlorkalk, Schwefelsäure, Salpetersäure, Soda) gebraucht werden. Der III. Teil ist den Düngemitteln gewidmet, die in Phosphatdüngemittel, Stickstoffmittel und Kalidüngemittel eingeteilt sind. Im IV. Teil sind unter der Bezeichnung „Chemische Kleinindustrie" alle die Methoden zusammengefaßt, die in den übrigen chemischen Betrieben zur Anwendung gelangen (einerseits Nichtmetalle und ihre Verbindungen, andererseits Metallverbindungen). Das Buch ist für jeden in der Praxis der anorganischen chemischen Betriebe stehenden Chemiker von Interesse, da sich darin viele Erfahrungen niedergelegt finden, die bisher noch nicht veröffentlicht worden sind. Hierauf machte der Verfasser in seiner Einleitung besonders aufmerksam, wobei er seiner verschiedenen Mitarbeiter gedenkt. Ein Vorwort von Maurice de Broglie hebt das Verdienst des Verfassers hervor, das er sich durch Herausgabe dieses Buches um die chemische Industrie erworben hat. R. Fresenius.

Düngemittel. Über die Untersuchung und Beurteilung der Kalkdüngemittel haben M. Popp und J. Contzen[1]) bereits vor einigen Jahren berichtet. Die Verfasser haben an Hand zahlreicher Versuche festgestellt, daß die Ergebnisse der titrimetrischen Bestimmung der basisch wirkenden Bestandteile der Kalkdüngemittel nach der verbesserten Salzsäure-Methode mit den Ergebnissen der Gewichtsanalyse genau übereinstimmen. Eisen- und Tonerdeverbindungen stören bei der Titrationsmethode nicht. Liegt jedoch das Eisen in metallischer Form vor, wie z. B. bei industriellen Abfallprodukten, so läßt sich die Summe der basisch wirkenden Bestandteile durch einfache Titration der salzsauren Lösung nicht bestimmen. Ein höherer Gehalt der Kalke an hydratischer Kieselsäure beeinflußt die Ausführung der Titrationsmethode nicht. Wenn nach den Versuchen von F. Mach und R. Herrmann[2]) zwischen der Titrationsmethode und der gravimetrischen Bestimmung Unterschiede bestehen, so liegt die Ursache darin, daß Calciumsilicat durch n-Salzsäure selbst bei längerem Kochen nicht vollständig zersetzt wird.

[1]) Landw. Vers.-Stat. **113**, 247 (1932); vergl. auch W. Lepper, diese Ztschrft. **89**, 355 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **84**, 1 (1931).

Mit Recht weisen jedoch Popp und Contzen darauf hin, daß ein Calciumsilicat, das sich beim Kochen mit Säure nicht löst, auch im Boden keine Neutralisation der Bodensäure bewirken kann und somit unwirksam ist. Aus diesem Grunde halten die Verfasser die titrimetrisch ermittelten Werte für die richtigen. Bei magnesiareichen Kalken muß der Gehalt an Magnesia gesondert bestimmt werden, da bei der Titration 100% übersteigende Werte gefunden werden können, die durch die Umrechnung des Magnesiums auf Calcium entstehen. Die Bestimmung der Magnesia erfolgt in diesem Falle auf gravimetrischem Weg nach vorheriger Abscheidung von Kieselsäure, Eisen, Tonerde und Kalk. Die Oxychinolin-Methode, die eine Abscheidung des Kalkes ersparen soll, gibt nach Versuchen der Verfasser keine befriedigenden Ergebnisse.

Die *Bestimmung* der basisch wirkenden Bestandteile der Kalkdüngemittel wird folgendermaßen ausgeführt:

2 *g* Substanz werden in einem 200 *ccm*-Kölbchen mit 100 oder 150 *ccm* 0,5 n-Salzsäure (100 *ccm* bei kohlensauren Kalken und 150 *ccm* bei Brannt- und Löschkalken) übergossen. Man läßt dann in der Kälte stehen, bis die Hauptreaktion beendet ist, und erhitzt erst dann über kleiner Flamme bis zum Sieden. Dabei hat man darauf zu achten, daß nur so lange erhitzt wird, wie sich die Dämpfe im Hals des Kolbens noch kondensieren. Auf diese Weise tritt kein Verlust an Salzsäure ein. Wenn der Lösungsprozeß beendet ist, wird abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert. Vom Filtrat werden 100 *ccm* mit 0,25 n-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. 1 *ccm* Lauge entspricht 0,7% CaO.

Versuche, die Neutralisationskraft verschiedener Kalkdüngemittel durch Vermischen mit saurem Boden zu bestimmen, erbrachten keine befriedigenden Ergebnisse.

Weiterhin haben Popp und Contzen festgestellt, daß ein deutlicher Unterschied in der Lösungsgeschwindigkeit der verschiedenen Kalkarten in Säuren besteht. So konnte z. B. nachgewiesen werden, daß sich magnesiareiche Kalke langsamer lösen als magnesiaarme. Auf dieser Beobachtung bauten die Verfasser folgendes Verfahren auf, das eine feinere Unterscheidung und Charakterisierung der verschiedenen Kalkarten ermöglicht. Etwa 5 *g* einer Durchschnittsprobe werden so fein verrieben, daß die Substanz restlos durch das Thomasmehl-Feinmehlsieb hindurchgeht. Von diesem Feinmehl werden 0,25 *g* mit 400 *ccm* 0,025 n-Essigsäure 1 Stde. lang gerührt. Darauf wird sofort filtriert; vom Filtrat werden 100 *ccm* zum Vertreiben der Kohlensäure erwärmt und nach dem Abkühlen mit 0,05 n-Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert.

Zahlreiche Übersichten und graphische Darstellungen haben die Brauchbarkeit der Methode erwiesen.

Zum Schluß haben Popp und Contzen noch die Einflüsse der Kieselsäure auf den Boden studiert. Wie bereits zu Beginn der Arbeit festgestellt wurde, hat die Kieselsäure keinerlei Einfluß auf die titrimetrische Bestimmung der basisch wirksamen Bestandteile. Was nun

die physikalischen Einwirkungen der Kieselsäure auf die Böden betrifft, kommen die Verfasser zu demselben günstigen Ergebnis wie bereits H. Immendorff[1]). Sie konnten fetstellen, daß gebrannte Kalke, die reich an hydratischer Kieselsäure sind, die Durchlässigkeit schwerer Böden in demselben Sinne günstig beeinflussen wie kieselsäurefreie Kalkdüngemittel.

Einen Beitrag zur Frage der Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln und pflanzlichen Stoffen liefert D. P. Mileff[2]). Bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat in Anwesenheit von Ammoniumcitrat handelt es sich um eine sogenannte „Kompensationsmethode", bei der einerseits ein Teil des Magnesiumammoniumphosphates in der Lösung bleibt, während andererseits der Niederschlag durch Beimengungen (Kieselsäure, Kalksalze) verunreinigt ist. Bei Lösungen, die reich an Kieselsäure und Kalksalzen sind, kompensieren sich jedoch die negativen und positiven Fehler nicht immer restlos, wodurch die erzielten Ergebnisse nicht den Tatsachen zu entsprechen brauchen. Diesem Übelstand suchte der Verfasser abzuhelfen, indem er an Stelle der Kompensationsmethode eine exakte Methode ausarbeitete und diese insbesondere bei der Bestimmung der Phosphorsäure in an Kalksalzen und Kieselsäure reichen Lösungen vorschlug. Diese neue Methode bietet der Citratmethode nach Böttcher-Wagner gegenüber die Vorteile, daß die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat restlos gefällt wird und daß ferner die gewonnenen Niederschläge frei von fremden Stoffen sind. Auch die Anwesenheit von Ferrisalzen beeinträchtigen die Genauigkeit der Methode nicht, sofern die Lösung nicht mehr als 0,15 *g* $Fe^{\cdots}$ enthält und nachfolgende Bedingungen eingehalten werden:

1. Die Ausgangslösung soll bis 0,1 *g* P_2O_5 enthalten. 2. Die Konzentration der Citronensäurelösung darf 1,5% nicht übersteigen. 3. Die Fällung soll langsam vor sich gehen (etwa im Laufe von 15 min), und zwar unter ständigem Rühren. 4. Nach der Beendigung der Fällung wird noch ½ Stde. lang gerührt; das Filtrieren beginnt erst nach Ablauf von 12—16 Stdn. 5. Bei Fällung der Phosphorsäure in Anwesenheit von 25 *ccm* Ammoniumcitrat-Lösung nach Märcker ist die Lösung auf 400 *ccm* zu verdünnen.

Mileff gibt sodann folgende *Arbeitsvorschrift:* Die wie üblich vorbereitete Lösung (bis 0,1 *g* P_2O_5) wird in ein 600 *ccm*-Becherglas gegossen. Dann wird Ferrichlorid (bis 0,15 *g* $Fe^{\cdots}$) in kleinem Überschuß zur Fällung der Phosphorsäure als Ferriphosphat zugegeben. Darauf neutralisiert man die Lösung mit Natriumcarbonat bis zur schwach sauren Reaktion und setzt 40—50 *ccm* n-Natriumacetat-Lösung und einige *ccm* verd. Essigsäure hinzu. Die ganze Lösung wird mit heißem Wasser auf das 6—8fache Volumen verdünnt und etwa 2—3 min lang gekocht. Der Niederschlag wird auf dem Dampftrichter mit heißem, Natrium-

[1]) Landw. Vers.-Stat. **79/80**, 891 (1913). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung **A 33**, 350 (1934).

acetat enthaltenden Wasser ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Salzsäure auf dem Filter aufgelöst. Das Auswaschen des Filters wird so lange fortgesetzt, bis das Volumen der Lösung etwa 300 *ccm* beträgt. Die erhaltene salzsaure Lösung wird durch Zusatz von 25%iger Ammoniaklösung bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert, worauf 25—30 *ccm* Ammoniumcitrat-Lösung, 10 *ccm* gesättigte Ammonchloridlösung und 10 *ccm* 10%ige Ammoniaklösung zugegeben werden. In der so erhaltenen Lösung wird die Phosphorsäure durch tropfenweises Zusetzen von 25 *ccm* Magnesiamixtur und unter ständigem Rühren in der Kälte gefällt. Nach Beendigung der Fällung, die etwa 15 min dauert, wird die Lösung noch ½ Stde. lang gerührt. Der Magnesiumammoniumphosphatniederschlag wird nach 12—16 Stdn. abfiltriert und mit 2,5%iger, etwa 25 *g* Ammonnitrat je Liter enthaltender Ammoniaklösung bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Darauf wird der Niederschlag auf dem Bunsenbrenner bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Zur Rationalisierung von Massenanalysen — Methodik der colorimetrischen Bestimmung von Phosphorsäure in Düngemitteln — hat N. E. Pestow[1]) nähere Angaben gemacht.

Versuche über die Bestimmung von Kalium in Düngemitteln haben F. B. Carpenter und R. O. Powell[2]) ausgeführt. Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß eine vollständige Lösung des Kalis beim Behandeln mit Wasser nicht erfolgt. Um einwandfreie Werte zu bekommen, muß man das Düngemittel mit 1%iger Salzsäurelösung ausziehen. Bei Anwesenheit von unlöslichen Silicaten muß das Düngemittel einige Zeit mit Ammoniumcitratlösung, wie sie zur Bestimmung der Phosphorsäure verwendet wird, digeriert werden.

Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Düngemitteln ohne Destillation haben Z. I. Kertész, F. J. Kokoski und A. W. Clark[3]) näher beschrieben. Das Verfahren beruht auf der Zersetzung des Ammonsalzes durch eingestellte Alkalilösungen und Titration des nicht verbrauchten Alkalis mit eingestellter Säure. Die Verfasser weisen jedoch darauf hin, daß sich diese Methode nur für reine Ammonsalze und Ammonsulfatdüngemittel eignet. Der Vorteil der Methode beruht auf der Zeitersparnis gegenüber der Destillationsmethode.

Über die Bestimmung von Stickstoff in Düngesalzen berichten H. A. Pieters und M. J. Mannes[4]) und weisen darauf hin, daß das Formalinverfahren im Gegensatz zum Destillationsverfahren zu niedrige Werte liefert. Einwandfreie Resultate erhält man nach folgender Methode: Eine Lösung von 1,4 *g* Ammonsulfat in 50 *ccm* Wasser wird

---

[1]) Journ. Chem. Ind. (russ.) **8**, Nr. 15, 22; Nr. 20, 15 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 274 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 62 (1934). — [3]) Journ. Ass. Off Agr. Chem. **16**, 233 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 595 (1933). — [4]) Chem. Weekbl. **30**, 263 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3618 (1933).

mit 10 *ccm* gegen Phenolphthalein neutralisiertem Formalin versetzt. Man läßt ½ Stde. stehen und fügt dann 22 *ccm* n-Natronlauge hinzu. Die überschüssige Natronlauge wird mit n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Die im Salz enthaltene freie Säure wird in einem besonderen Versuch bestimmt und vom Ergebnis abgezogen. Die zu titrierende Lösung darf nicht zu stark verdünnt werden.

In ihren Ausführungen über die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Kunstdüngern weisen K. J. B. de Kleermaeker und G. H. C. van Bers[1]) darauf hin, daß die von Pieters und Mannes (siehe vorstehendes Referat!) empfohlene Formalinmethode zur Bestimmung des Stickstoffs bereits von van Bers[2]) veröffentlicht wurde. Bei der Ammoniakstickstoffbestimmung ist zu beachten, daß bei Anwesenheit von $Ca^{\cdot\cdot}$ und $PO_4^{'''}$ in der wäßrigen Lösung letzteres zu entfernen ist. Die Ammoniumbestimmung kann dann wie folgt ausgeführt werden: Man stellt sich eine Lösung her, die etwa 100 *mg* N in 10 *ccm* enthält. Nach dem Filtrieren gibt man von dieser Lösung einen aliquoten Teil in einen Erlenmeyerkolben aus Jenaer- oder Pyrexglas, verdünnt auf 300 *ccm* mit Wasser und neutralisiert. Hierauf gibt man 25 *ccm* 0,32 n-Lauge und 100 *ccm* Wasser sowie einige Siedesteinchen hinzu und hält die Lösung 1—1½ Stdn. in schwachem Kochen. Nun prüft man mit Lackmuspapier, ob alles Ammoniak ausgetrieben ist, und kocht, sofern dies der Fall ist, noch weitere 5 min. Nach Zusatz von 0,1 n-Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion wird nochmals ¼ Stde. zum Sieden erhitzt, abgekühlt und mit 0,1 n-Lauge (kohlensäurefrei) zurücktitriert.

Bemerkungen zur Bestimmung des löslichen Stickstoffs, Cyanamids, Dicyanamids und Harnstoffs in Kalkstickstoff hat J. Haas[3]) veröffentlicht. Der Verfasser ist der Ansicht, daß die Methode von Neubauer zur Bestimmung von Dicyanamid zuverlässiger ist als die von Caro.

Die quantitative Bestimmung von Nitrat-, Harnstoff- und Ammoniakstickstoff in Mischdüngern haben F. Alten und H. Weiland[4]) vor längerer Zeit beschrieben: 20 *g* der feingepulverten und gemischten Probe werden in einem 1000 *ccm*-Meßkolben mit etwa 900 *ccm* kaltem Wasser ½ Stde. geschüttelt; nun wird auf 1000 *ccm* aufgefüllt und durch ein trocknes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat, das alle löslichen Stickstoffverbindungen enthält, dient zur Bestimmung des löslichen Stickstoffs.

Unlöslicher Stickstoff: Der Rückstand auf dem Filter wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen, nach J. Kjeldahl[5]) aufgeschlossen und der Stickstoff als Ammoniak durch Destillation bestimmt.

---

[1]) Chem. Weekbl. **30**, 377 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 595 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 76 (1925). — [3]) Chem. Obzor **8**, 170, 196, 215 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1103 (1934). — [4]) Angew. Chem. **46**, 165 (1933). — [5]) Diese Ztschrft. **22**, 366 (1883).

Löslicher Stickstoff: Für jede der folgenden Bestimmungen werden 50 *ccm* des Filtrates (= 1 *g* Mischdünger) angewendet.

Gesamter löslicher Stickstoff: Ein abgemessener Teil der Flüssigkeit wird zunächst zur Überführung des Nitratstickstoffs in Ammoniak mit Devardalegierung und Natronlauge versetzt, nach beendeter Gasentwicklung kurze Zeit gekocht und das nun vorhandene Ammoniak abdestilliert und in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen. Der unter Luftabschluß abgekühlte Destillationsrückstand wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit der vorgelegten Schwefelsäure vereinigt, eingedampft und nach Kjeldahl aufgeschlossen. Der so erhaltene gesamte lösliche Stickstoff wird dann wie üblich bestimmt.

Nitratstickstoff: Das abgemessene Nitrat-Harnstoff-Ammoniak-Gemisch wird mit Hypobromitlauge behandelt, wobei Ammoniak und Harnstoff zu elementarem Stickstoff oxydiert werden. Das vorhandene Bromat wird sodann durch Ansäuern zersetzt, das entstandene Brom verkocht und das unangegriffen gebliebene Nitrat nach Devarda wie üblich bestimmt.

Die Ausführungsvorschrift lautet: 50 *ccm* der Düngerlösung werden je 1% Ammoniak-Harnstoff-Stickstoff mit 10—15 *ccm* Hypobromitlösung (10 *ccm* elementares Brom in 200—250 *ccm* 10%iger Natronlauge gelöst) versetzt und erwärmt. Nach dem Nachlassen der Gasentwicklung gibt man nochmals 25 *ccm* Hypobromitlauge hinzu und erhitzt zum Sieden. Zur siedenden Lösung gibt man in kleinen Portionen so lange verdünnte Schwefelsäure, bis keine Bromdämpfe mehr entweichen, bezw. bis die Flüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt ist. Dabei ist darauf zu achten, daß das Flüssigkeitsvolumen nicht unter 300 *ccm* sinkt. Nach dem Austreiben des Broms versetzt man mit 5 *ccm* Alkohol und einigen Tropfen Methylrotlösung. Wird der Indikator entfärbt, so ist noch Brom vorhanden; in diesem Fall setzt man noch etwas Schwefelsäure hinzu und erhitzt. Dies setzt man so lange fort, bis der Indikator nicht mehr entfärbt wird. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge bestimmt man dann das Nitrat nach Devarda.

Ammoniakstickstoff: 50 *ccm* der Lösung werden in einen 250 *ccm*-Meßkolben pipettiert, etwas verdünnt, mit einigen Tropfen Bromthymolblau- und 10 *ccm* einer 10%igen Aluminiumchloridlösung versetzt und mit etwa 10%iger Natronlauge vorsichtig neutralisiert. Am Umschlagspunkt des Bromthymolblaus ist alle Phosphorsäure als Aluminiumphosphat, das überschüssige Aluminium als Hydroxyd ausgefällt. Man füllt nun zur Marke auf, schüttelt gründlich durch und filtriert durch ein trocknes Filter. 100 *ccm* des Filtrates (= 0,4 *g* Substanz) werden mit etwa 15 *ccm* gegen Bromthymolblau neutralisiertem Formaldehyd versetzt und gegen Phenolphthalein mit 0,1 n-Natronlauge titriert.

Harnstoffstickstoff: Der Harnstoff-Stickstoff ergibt sich aus der Differenz des löslichen Gesamtstickstoffs und der Summe von Ammoniak-Stickstoff und Nitratstickstoff.

Die in einer Tabelle zusammengestellten Analysenresultate zeigen,

daß die angegebenen Methoden sehr brauchbare Werte für die verschiedenen Stickstoff-Formen geben. F. Neumüller.

Eine Methode zur Bestimmung von Ammoniak- und Nitrat-Stickstoff in Mineraldüngern, die in einer vereinfachten Mikrodestillation besteht, veröffentlichen J. S. Teletow, S. P. Faraschjan und W. I. Tichonenko[1]). Zur Ausführung der Bestimmungen dient ein besonderer Apparat nach Art des Apparates von J. K. Parnas und R. Wagner[2]). Diese vereinfachte Apparatur zeigt die Abbildung 3. Sie besteht zunächst aus einem Rundkolben (1) von 100 *ccm* Inhalt, dessen Kolbenhals eine Länge von 11—12 *cm* und eine Breite von 2,5 *cm* besitzt. Von solchen Kolben soll man nicht weniger als drei zu jedem Apparat bereithalten. Der Kolben ist durch einen Gummistopfen mit einer Glashülse (2) von 2,5 *cm* Breite und 18 *cm* Länge verbunden. Am oberen Ende der Hülse ist das zweimal gebogene Rohr (3) aufgesetzt, während das Rohr (4), mit einem inneren Durchmesser von 0,5 *cm*, durch die Hülse in den Kolben (1) geht und am anderen Ende mit einem Gefäß zur Entwicklung von Wasserdampf verbunden ist. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, ist an dieses Rohr noch das Rohr (5) angeschmolzen. Dieses letztere trägt einen Glastrichter (8) zum Einfüllen von Lauge. Das Rohr (3) ist mit dem Rohr (7), das eine Länge von 60—63 *cm* besitzt und dessen oberes Ende zweimal rechtwinklig gebogen ist, durch einen Gummischlauch verbunden. Die Länge des horizontalen Teils des Rohres (7) soll 8 *cm* und die Länge des kurzen, vertikalen Teils 5 *cm* betragen. Die Länge des Kühlers (6) beträgt 20—23 *cm*. Vor dem Gebrauch muß der Apparat aufs sorgfältigste gereinigt werden, und man soll vor Ausführung der Bestimmung soviel Wasserdampf durchleiten, daß sich in der Vorlage (9) etwa 20—30 *ccm* Destillat ansammeln, die mit Methylrot keinen Farbumschlag zeigen dürfen. Zur Titration der einzelnen Bestimmungen braucht man genau gestellte Lösungen von 0,1 n-Schwefelsäure und 0,01 n-Lauge. Außerdem braucht man noch n- oder 2 n-Lauge, Schwefelsäure (D = 1,35 = 44%ig) und reduziertes Eisenpulver.

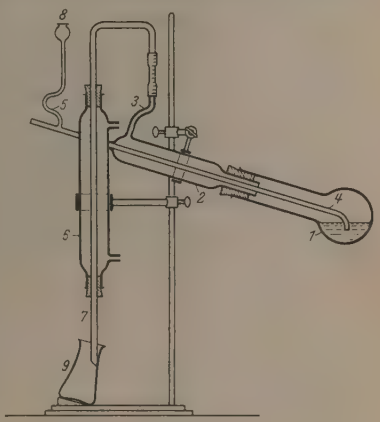


Abb. 3.

Zur Ausführung der Bestimmung von Ammoniakstickstoff löst man 1—2 *g* der Probe in einem 500 *ccm*-Meßkolben, wobei man zwecks

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) 4, 1194 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. 69, 72 (1926).

besserer Lösung auch Salzsäure zugeben kann, und füllt dann zur Marke auf. Man entnimmt genau 5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung und gibt sie in den Kolben (1), welchen man jetzt mit dem Apparat verbindet. In den Vorlagekolben (9) gibt man genau 2—2,5 *ccm* der gestellten 0,1 n-Schwefelsäure und 2 Tropfen Methylrotlösung (0,02%). Das Rohr (7) muß bis fast auf den Boden des Kolbens reichen und in die vorgelegte Säure eintauchen. Dann läßt man Wasserdampf in den Apparat einströmen und gibt gleichzeitig 2—3 *ccm* der n- oder 2 n-Lauge durch den Trichter in den Apparat. Gleichzeitig erhitzt man den Kolben (1) mit kleiner Flamme, verstärkt dann die Erwärmung binnen 4—5 min bis zum starken Kochen und erhält die Flüssigkeit 1 min in diesem Zustande. Man achte aber darauf, daß die Menge der Flüssigkeit im Kolben (1) 45—50 *ccm* nicht übersteigt, um ihr Verspritzen in die Hülse (2) zu vermeiden. Das Erhitzen des Kolbens (1) und das Einleiten des Wasserdampfes muß man so regulieren, daß sich am Ende der Bestimmung 30—40 *ccm* Destillat in der Vorlage (9) befinden. Darauf entfernt man den Vorlagekolben, spült das Rohr (7) von außen nach und ersetzt die Vorlage durch einen neuen Kolben, in welchen man ungefähr 0,1 *ccm* der 0,1 n-Schwefelsäure und etwa 2 Tropfen Indikatorlösung gibt. Dann leitet man noch 3—4 min lang Wasserdampf durch die Apparatur und titriert die überschüssige Säure sowohl im ersten wie im zweiten vorgelegten Kolben mit 0,01 n-Lauge. Aus der verbrauchten Menge Schwefelsäure berechnet man, wie üblich, den Ammoniakstickstoff.

Zur Bestimmung des Nitratstickstoffs führt man diesen in Ammoniakstickstoff über. In den Kolben (1) des Apparates bringt man dazu 5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung und setzt 0,25 *ccm* (oder 5 Tropfen) Schwefelsäure (D 1,35) und darauf 0,1—0,2 *g* reduziertes Eisenpulver zu. Dann erwärmt man den Kolben, den man in stark geneigter Lage hält, bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung und dann noch 2—3 min. Fängt die Reaktion an sich zu verlangsamen, so erwärmt man etwas stärker. Zuletzt erhitzt man bis zum Kochen. Nach Beendigung der Reaktion verbindet man den Kolben mit dem Apparat und verfährt weiter, wie vorher beschrieben worden ist. Da bei dieser Bestimmung aber Eisen zugegen ist, so muß man mehr Natronlauge hinzufügen, und zwar etwa 15 *ccm* der n-Lauge oder jedenfalls das 2,5fache der zu erwartenden Menge des Ammoniakstickstoffs. Die Bestimmung selbst dauert etwa 10 und die Kontrollbestimmung etwa 5 min.

Nach den Angaben der Verfasser wurden bei Salpeter nach Devarda 13,71% N und nach der hier beschriebenen Methode 13,66 und 13,60% erhalten; bei Ammoniumnitrat wurden nach Devarda 17,16%, nach der neuen Methode 17,10% Ammoniakstickstoff sowie 17,16%, bezw. 17,15% Nitratstickstoff gefunden. W. Dehio.

Silagefutter. Über die Bestimmung der Säuren und die Beurteilung des Silofutters hat W. Stollenwerk[1]) schon vor längerer Zeit berichtet.

[1]) Landw. Jahrb. **76**, 809 (1932).

1. Säurebestimmung. In einer früheren Abhandlung[1]) über die Bestimmung der Milch-, Essig- und Buttersäure und deren Salze im Silofutter hat der Verfasser bereits darauf hingewiesen, daß man nach der Analysenmethode von G. Wiegner nicht immer zu richtigen Resultaten gelangt. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei Gegenwart von Salzen der organischen Säuren während der Destillation eine Umsetzung eintritt, die dann eine höhere Acidität vortäuscht als sie in Wirklichkeit vorhanden ist. Die Zahlen für Essig- und Buttersäure verschieben sich dann mitunter derart, daß Milchsäure in freier Form überhaupt nicht gefunden wird. Für die Bestimmung der Essigsäure (E) und der Buttersäure (B) nach G. Wiegner [vergl. J. Großfeld und F. Battay[2])] hat Stollenwerk dann folgende neue Formeln abgeleitet: $E = 3{,}748\ (D_2 + D_3) - 1{,}143\ D_1$; $B = 1{,}888\ D_1 - 1{,}847\ (D_2 + D_3)$ *).

Weiterhin verweist Stollenwerk auf eine von K. Gneist[3]) veröffentlichte Arbeit zur Bestimmung der Säuren im Silofutter nach der Methode von G. Wiegner, in der auf einen Fehler aufmerksam gemacht wird, der dadurch entsteht, daß bei Zugabe von Schwefelsäure das Volumen von 200 *ccm* überschritten wird. Infolgedessen sind die Destillationskonstanten nicht mehr anwendbar, da diese für ein Ausgangsvolumen von 200 *ccm* berechnet worden sind. Gneist hat nun vorgeschlagen, zu 200 *ccm* Silofutterextrakt 5 *ccm* konz. Phosphorsäure zuzugeben und die Destillation wie üblich vorzunehmen, die Berechnung der Essig- und Buttersäure aber nach folgenden neu aufgestellten Formeln auszuführen, die nach den obigen Angaben verständlich sind:

$$E = 3{,}777\ .\ (D_2 + D_3) - 1{,}141\ .\ D_1 \text{ und}$$
$$B = -1{,}956\ .\ (D_2 + D_3) + 1{,}912\ .\ D_1.$$

Nach Stollenwerk kann man die Aufstellung einer neuen Gleichung dadurch umgehen, daß man zu 100 *ccm* Futterextrakt 100 *ccm* Wasser gibt, in denen 5 *ccm* Schwefel- oder Phosphorsäure enthalten sind. Dadurch wird eine Volumenvermehrung vermieden und eine fehlerfreie Anwendung der Wiegnerschen Formeln ermöglicht.

Was nun die gebundene Milchsäure anbetrifft, so ist deren Bestimmung nach den bisherigen Methoden nicht möglich. Der Verfasser hat daher einen einfachen Weg angegeben, den bereits W. U. Behrens[4]), wenn auch in etwas anderer Form, vorgeschlagen hat. Da bekanntlich jede Säure dissoziiert ist, so besteht für eine Säure HS die Gleichung: $\frac{[H] \cdot [S]}{[HS]} = k$, in der [H] die Wasserstoff-Ionen-Konzentration 10^{-p_H}, [S] die Konzentration der abdissoziierten Anionen (bei einer reinen Säure gleich [H]) und [HS] die Konzentration der undissoziierten Säure bedeutet. Liegen neben den Säuren noch deren Salze LS vor und nimmt man an, daß diese vollkommen dissoziierbar sind, so ist die Konzentration von [S] so groß, daß die vorhandene freie Säure als vollständig

[1]) Wiss. Arch. Landw. A 8, 558 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 463 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **61**, 142 (1931). — [3]) Biedermanns Zentrbl. Agrik. Chem. B 4, 185 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 463 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 394 (1932). — *) D_1, D_2 und D_3 sind die Titrationswerte des ersten, zweiten und dritten Destillates. Näheres bei **Großfeld und Battay**, a. a. O.

undissoziiert angesehen werden kann, d. h. im Nenner des Bruches der Dissoziationsgleichung tritt die gesamte freie Säure auf. Führt man folgende Bezeichnung ein: S = freie und gebundene Säure zusammen und L (Lauge) = gebundene Säure, so geht die Gleichung in Gegenwart des Salzes über in: $\frac{[H] \cdot [L]}{[S - L]} = k_s$. Bei Gegenwart von drei Säuren mit ihren Salzen lautet der Ansatz, vorausgesetzt, daß [H] überall gleich ist:

$$\frac{[H] \cdot [L_b]}{[S_b - L_b]} = k_b, \quad \frac{[H] \cdot [L_e]}{[S_e - L_e]} = k_e, \quad \frac{[H] \cdot [L_m]}{[S_m - L_m]} = k_m, \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

in der $k_e = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$, $k_b = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$, $k_m = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ ist. Daraus ergibt sich

$$[L] = \frac{k \cdot [S]}{k + [H]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

Somit kann man die gebundene Säure aus der Gesamtheit der gebundenen und freien Säuren und der dazugehörigen Wasserstoff-Ionen-Konzentration berechnen. Aus der Differenz der gesamten und gebundenen Säuren erhält man die freien Säuren.

Die Bestimmung der Milchsäure kann auf indirektem und direktem Weg erfolgen. Durch Titration des Futterextraktes erhält man die Summe der freien Essig-, Butter- und Milchsäure. Die beiden ersten werden nach der Wiegnerschen Vorschrift bestimmt, und durch Subtraktion von der Gesamttitration erhält man die freie Milchsäure. Aus dieser und der zugehörigen Wasserstoff-Ionen-Konzentration erhält man die gebundene Milchsäure nach der Gleichung (I):

$$[L_m] = \frac{k_m \cdot [G_m - L_m]}{[H]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

Die direkte Bestimmung der Milchsäure kann nach der Methode von F. Ulzer und H. Seidel[1]) vorgenommen werden. Danach wird die Milchsäure in alkalischer Lösung zu Oxalsäure oxydiert. Um die gesamte Essigsäure und Buttersäure zu entfernen, dampft man den Silofutterextrakt mit Schwefelsäure auf ein bestimmtes Volumen ein und füllt dann wieder auf das alte Volumen auf. Sodann wird mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit 5%iger Permanganatlösung oxydiert, wodurch eine sofortige Überführung der Milchsäure in Oxalsäure erfolgt. Der Überschuß an Permanganat wird mit Wasserstoffsuperoxyd entfernt, die Lösung auf 250 *ccm* aufgefüllt, filtriert und in einem Teil des Filtrates das Wasserstoffsuperoxyd durch Erwärmen ausgetrieben. Sodann wird mit Schwefelsäure angesäuert und die gebildete Oxalsäure mit Kaliumpermanganat in der Hitze titrimetrisch ermittelt.

Stollenwerk gibt sodann ein praktisches Beispiel der beschriebenen Analysen- und Rechnungsart bekannt.

2. Über die Beurteilung von Silofutter. Zur Beurteilung von Silofutter hat Stollenwerk das von L. F. Kuchler[2]) aufgestellte

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **38**, 58 (1899). — [2]) Wiss. Arch. Landw. A **7**, 644 (1931).

Punktierungssystem herangezogen, an dem er lediglich einige Abänderungen vorgenommen hat.

Stollenwerk weist darauf hin, daß ein Punktierungssystem seine Mängel hat, daß es aber damit möglich ist, ein einigermaßen objektives Urteil zu erlangen. In einem Nachtrag hat Stollenwerk zu einer weiteren, von K. Gneist[1]) veröffentlichten Arbeit Stellung genommen.

In einer Arbeit über die Bestimmung der Säuren und die Beurteilung des Silofutters ergänzt K. Gneist[2]) in der Hauptsache seine Abhandlung „p_H-Zahl und Säureanalyse beim Silofutter“[1]) und bringt eine Entgegnung auf die Kritik W. Stollenwerks.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Milchsäure im Silofutter hat J. Keseling[3]) ausgearbeitet. Die Bestimmung der Essig- und Buttersäure erfolgt fast ausschließlich nach der Methode von G. Wiegner und J. Nagasanik[4]). Zur Verbesserung dieser Methode wurden bereits eine Anzahl brauchbarer Vorschläge gemacht, so z. B. in den Arbeiten von K. Gneist (siehe obiges Referat!) und K. Nehring[5]). Zur Bestimmung der Milchsäure, die nicht nach dem Verfahren von G. Wiegner bestimmt werden kann, sind jedoch keine geeigneten Methoden vorhanden. Das Verfahren von W. Stollenwerk (siehe obiges Referat) ist nach Ansicht von Keseling nicht einwandfrei, da die in vielen Sauerfuttern vorhandene Oxalsäure durch einfaches Eindampfen mit Schwefelsäure nicht entfernt werden kann. Dies wäre nur möglich bei Verwendung von konz. Schwefelsäure, die aber mit Rücksicht auf die zu bestimmende Milchsäure vermieden werden muß. Zur Bestimmung der Milchsäure im Silofutter hat der Verfasser die Stufentitration von J. Tillmans und E. Weill[6]) vorgeschlagen. Es ist dieselbe Methode, die auch zur Bestimmung von Milchsäure in Weinen verwendet wird.

Die Handhabung der Bestimmung ist folgende: Von 50 *ccm* des Siloextraktes (1:10) werden in einem 200 *ccm*-Rundkolben nach dem üblichen Verfahren mittels eines lebhaften Wasserdampfstromes die flüchtigen Säuren abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird mit kleinen Mengen Wasser in eine Porzellanschale gespült, ein Tropfen Phenolphthalein-Lösung und bis zur schwachen Rotfärbung kalt gesättigte Baritlauge hinzugegeben. Sodann kommen 5 *ccm* einer 10%igen Bariumchloridlösung und nochmals 2—3 *ccm* Baritlauge hinzu. Nach 10 min langem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad wird durch Einleiten von Kohlendioxyd neutralisiert und bis auf 10 *ccm* eingedampft. Nun wird der Inhalt der Schale in einen 100 *ccm*-Meßkolben mit Glasstopfen übergeführt und mit heißem Wasser nachgespült, bis im Kolben 25 *ccm* Flüssigkeit vorhanden sind. Hierzu läßt man unter Umrühren in einem dünnen Strahle 96%igen Alkohol bis zur Marke 100 einfließen, kühlt den Meßkolben seiner Eichung entsprechend ½ Stde. in Wasser von 15° oder 20°, füllt mit

[1]) Biedermanns Zentrbl. Agrik. Chem. B **4**, 483 (1932). — [2]) Landw. Jahrb. **78**, 103 (1933). — [3]) Landw. Jahrb. **79**, 783 (1934). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 392 (1932). — [5]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1058 (1927); vergl. diese Ztschrft. **89**, 395 (1932). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **84**, 365 (1931).

Alkohol genau auf und läßt 2 Stdn. stehen. Während dieser Zeit muß wiederholt geschüttelt werden. Danach wird filtriert und das Filtrat wieder auf 15°, bezw. 20° gebracht. 75 *ccm* des Filtrates werden mit 25 *ccm* einer 5%igen Natriumsulfatlösung versetzt, gut durchgeschüttelt und nach $^1/_4$stündigem Stehen im verschlossenen Kolben durch ein trockenes, bedecktes Faltenfilter filtriert. Von diesem Filtrat, das wiederum auf die Temperatur von 15°, bezw. 20° zu bringen ist, werden 20 *ccm* unter Hinzugabe einer Messerspitze Tierkohle in einer Porzellanschale auf $^1/_5$ eingedampft. Der Rückstand wird durch ein Filter am besten in einen Cylinder eines Colorimeters filtriert; Schale und Filter wäscht man mit so viel heißem Wasser nach, daß insgesamt wieder 20 *ccm* im Cylinder vorhanden sind. In den zweiten Cylinder bringt man 20 *ccm* einer Vergleichslösung, die so herzustellen ist, daß man 21,008 *g* Citronensäure in 200 *ccm* n-Lauge auflöst und zu einem Liter auffüllt und davon 43 *ccm* mit 57 *ccm* 0,1 n-Salzsäure vermischt. Die zu untersuchende Lösung wird zunächst mit 0,1 n-Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein bis zum Farbumschlag titriert. Beide Lösungen werden sodann mit 0,3 *ccm* einer Lösung von 0,01 *g* Dimethylgelb (Dimethylaminoazobenzol) in 100 *ccm* 90%igem Alkohol versetzt; die zu untersuchende Lösung wird nun mit 0,1 n-Salzsäure, zweckmäßig aus einer Mikrobürette, bis zur Farbgleichheit titriert. Hat man a *ccm* 0,1 n-Salzsäure verbraucht, so ergeben sich die in 1000 *ccm* Silofutter-Extrakt (= 100 *g* Silofutter) enthaltenen Gramme Milchsäure, also gleichzeitig die Prozentzahl, aus folgender Rechnung: Milchsäure % = 1,45 . (a — 0,2) *g*.

Da durch die Titration nur 82,9% der Milchsäure erfaßt werden, ist die Anwendung des Faktors 1,45 nötig. Die 0,2 *ccm* 0,1 n-Salzsäure, die von der verbrauchten Menge abzuziehen sind, werden zur Erreichung der für den Dimethylgelbumschlag nötigen Säurekonzentration benötigt.

Die angegebene Methode läßt sich sehr gut mit der Wiegnerschen Methode zur Bestimmung der Essigsäure und Buttersäure verbinden, wenn man folgendermaßen verfährt: Man geht von 100 *ccm* Siloextrakt 1:5 aus und destilliert mittels strömenden Wasserdampfes die flüchtigen Säuren ab. Der Rückstand wird zur Bestimmung der Gesamtmilchsäure wie oben beschrieben verwendet. Das Destillat mit den flüchtigen Säuren wird mit Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt; darin werden nach der Vorschrift von Wiegner freie Essigsäure und Buttersäure bestimmt. Aus diesen Werten und dem gemessenen p_H-Wert lassen sich gebundene Essigsäure und Buttersäure mittels des Gneistschen Diagrammes errechnen. Gleichfalls läßt sich freie Milchsäure aus dem gemessenen p_H-Wert und der Gesamtmilchsäure ermitteln unter der Voraussetzung, daß die aufgestellte theoretische Beziehung zwischen freier Milchsäure und Gesamtmilchsäure zutrifft.

An Hand von zahlreichen Beleganalysen wurde die Brauchbarkeit der Methode nachgewiesen.

Die Verwendung eines einheitlichen Apparates zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Sauerfutter hat W. Lepper[1]) empfohlen.

[1]) Landw. Vers.-St. **117**, 113 (1933).

Die abweichenden Werte, die verschiedene Untersuchungsstellen in gleichen Lösungen von reinen Säuren erhalten haben, sind größtenteils darauf zurückzuführen, daß keine einheitliche Apparatur und Destillationsvorschrift besteht und daß sich jeder Analytiker seinen Apparat selbst „eichen", d. h. die Übergangskonstanten der Säuren feststellen und daraus die Gleichungen aufstellen mußte. Die dadurch in das Verfahren gebrachte Unsicherheit wird bei Verwendung einer einheitlichen Apparatur und damit feststehender Konstanten und Gleichungen ausgeschaltet.

Der Destillationsapparat, dessen Abmessungen[1]) genau einzuhalten sind und der von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in Karlsruhe (Techn. Hochschule) bezogen werden kann, besteht aus einem 500 *ccm*-Rundkolben (Jenaer Glas) und aus einem gut wirkenden Kühler. Der Kolben ruht auf einer Asbestplatte (18 × 18 *cm*), die einen Kreisausschnitt von 7 *cm* ∅ hat, wodurch ein Überhitzen der Kolbenwand vermieden wird. Das aus einem Stück gefertigte Überleitungs- und Kühlerrohr ist durch Gummistopfen mit dem Kolben verbunden. Die Flamme wird so eingestellt, daß 100 *ccm* in 20 min — gerechnet von dem ersten laufenden Tropfen im Überleitungsrohr — übergehen.

Die für den Apparat ermittelten Übergangskonstanten ergeben folgende Gleichungen:

a) Ohne H_2SO_4-Zusatz aus D_1, D_2, D_3: $E = 3{,}84\,(D_2 + D_3) - 1{,}26\,D_1$; $B = 1{,}96\,D_1 - 1{,}86\,(D_2 + D_3)$; aus D_1, D_2: $E = 7{,}31\,D_2 - 1{,}90\,D_1$; $B = 2{,}27\,D_1 - 3{,}54\,D_2$.

b) Mit H_2SO_4-Zusatz aus D_1, D_2, D_3: $E = 3{,}42\,(D_2 + D_3) - 0{,}78\,D_1$; $B = 1{,}63\,D_1 - 1{,}71\,(D_2 + D_3)$; aus D_1, D_2: $E = 6{,}12\,D_2 - 1{,}17\,D_1$; $B = 1{,}82\,D_1 - 3{,}05\,D_2$.

Die Berechnung der Faktoren für die Gleichungen auf nur zwei Dezimalstellen, ebenso die Berechnung von Essigsäure (E) und Buttersäure (B) aus nur zwei Destillationen kann für die Sauerfutteruntersuchung als ausreichend gelten.

Lepper hat fernerhin die Feststellung gemacht, daß das Verfahren von Wiegner für die Bestimmung von freier Essig- und Buttersäure in Anwesenheit von Milchsäure und gebundener Essig- und Buttersäure nicht geeignet ist. Er führt dies darauf zurück, daß bei Anwesenheit von freier Milchsäure diese zersetzend auf die gebundene Essig- und Buttersäure wirkt, wodurch die letzteren als freie Essig- und Buttersäure gefunden werden. Somit müssen auch die errechneten Werte für Milchsäure und die Beziehungen zwischen p_H-Zahl und Wiegner-Werten falsch sein.

Zur Bestimmung von Gesamt-Essig- und -Buttersäure hat Lepper ein vereinfachtes Verfahren angegeben. Er verwendet statt Schwefel-

[1]) Destillationsaufsatz und Kühler sind aus einem Stück. Dabei beträgt die Länge des aufsteigenden Rohres 70 *mm*, die des schräg abfallenden Rohres 200 *mm*. Kühlermantellänge 300 *mm*, Mantel 18–19 *mm* ∅, Destillationsrohr 10 *mm* ∅, unterer Rohransatz am Kühler 50 *mm*, Winkel des schräg abfallenden Rohres zum Kühler 105°.

säure Citronensäure. Eine weitere Vereinfachung besteht darin, daß man als ursprüngliche Lösung 250 *ccm* zur Destillation verwendet und davon zweimal 100 *ccm* ohne Unterbrechung abdestilliert.

Ausführung: In dem oben beschriebenen Destillationsapparat werden von 250 *ccm* der Säurelösung (Sauerfutterextrakt) nach Zusatz von 2 *g* Citronensäure zweimal 100 *ccm* abdestilliert (nur Vorlagewechsel).

Die durch die Ermittelung der Übergangskonstanten aufgestellten Gleichungen lauten: $E = 4{,}44\ D_2 - 2{,}16\ D_1$; $B = 2{,}50\ D_1 - 1{,}95\ D_2$.

F. Neumüller.

Die Analyse von alkalischen Zinnbädern erörtert M. R. Thompson[1]). I. Elektroanalytische Gesamtzinnbestimmung: Die sauer gemachte, nötigenfalls mit Brom oxydierte Lösung wird nach Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat, das als Anodenpolarisator dient und die Chlorentwicklung an der Kathode hindert, bei 35° C mit 2 Amp. elektrolysiert (bewegte Lösung, Platindrahtanode, Platindrahtnetz oder Kupferdrahtnetz als Kathode). II. Maßanalytische Gesamtzinnbestimmung: Titration mit Eisenchloridlösung [eingewogen als über Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknetes Ferriammoniumchlorid ($FeCl_3 . 2\,NH_4Cl . H_2O$)] nach Reduktion des vierwertigen Zinns mit Eisen. III. Bestimmung des zweiwertigen Zinns: Direkte Titration der salzsauer gemachten Lösung mit Eisenchlorid. IV. Freies Alkali: Stannat und Carbonat müssen, bevor in üblicher Weise titriert werden kann, mit Strontiumchlorid ausgefällt werden. K. Fresenius.

Über die quantitative Bestimmung von Gardinol und Brillantavirol berichtet C. J. Pedersen[2]): Nach Besprechung der bisherigen unzulänglichen Methode von W. Kling und F. Püschel[3]) wird auf die eigene Methode übergegangen, welche sich auf die Feststellung von H. A. Lubs und A. L. Fox gründet, daß 1-Amino-5-äthoxybenzothiazol unter Bildung wasserunlöslicher Salze mit Fettalkoholsulfaten reagiert. Gardinol und Brillantavirolprodukte sind quantitativ durch Vergleich mit in Standardlösungen mit 1-Amino-5-äthoxybenzothiazol entstehenden Trübungen zu bestimmen. Man kann 10 Teile Gardinol W. A. oder Gardinol C. A. auf 1 Million in klaren Lösungen bestimmen; in wolkig getrübten Lösungen, welche durch Filtration geklärt werden können, kann man noch 100 Teile auf 1 Million nachweisen. Und zwar arbeitet man in einem Beizebad, welches aus 1000 Teilen Wasser, 25 Teilen Getreidestärke, 25 Teilen Talk, 10 Teilen Pariser Weiß, 10 Teilen weißer Seife und 5 Teilen Dextrin besteht. Die Bestimmung wird nicht gestört durch Seifen und die folgenden Ionen: Ammonium, Natrium, Kalium, Calcium, Barium, Magnesium, Zink, Aluminium und Eisen, Carbonate, Silicate, Borate, Phosphate, Sulfate, Sulfite, Chloride, Nitrate und Acetate. Andere sulfatisierte oder sulfonierte Textilhilfsmittel, wie Türkischrotöl, Alkanol B und Neoparmin S. A., bilden allerdings auch wasserunlösliche Niederschläge mit dem Reagens. Man kann sie deshalb mittels

[1]) Monthly Rev. Americ. Electro-Platers Soc. **20**, 16 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1655 (1934). — [2]) Americ. Dyestuff Reporter **24**, 137 (1935). — [3]) Melliands Textilber. **15**, 21 (1934).

dieser Methode ebenfalls quantitativ bestimmen, kann sie aber nicht von Gardinol und Brillantavirol unterscheiden. Diese beiden Stoffe können dagegen wie folgt bestimmt werden: Ein 10 *g*-Muster des trocknen Produkts oder eine entsprechende Menge eines weniger konzentrierten Produkts wird in 200 *ccm* Wasser gelöst; sodann gibt man 100 *ccm* konz. Salzsäure zu und erhitzt die Lösung in einem Kjeldahlkolben 3 Stdn. lang am Rückflußkühler. Die aus der Hydrolyse der Fettalkoholsulfate erhaltenen Alkohole werden mit Äther extrahiert und gewichtsanalytisch quantitativ bestimmt. Die Hydroxylzahl der Alkohole bestimmt man dann nach den üblichen Methoden. Hydroxyfettsäuren stören die Bestimmung, aber sie sind leicht von den Alkoholen zu unterscheiden. — Das Reagens ist eine gesättigte wäßrige Lösung von gereinigtem 1-Amino-5-äthoxybenzothiazolhydrochlorid. Man reinigt die Verbindung wie folgt: Man löst das rohe Hydrochlorid in heißem Wasser, gibt Klärungskohle hinzu und filtriert die Lösung, fällt die freie Base mit Ammoniak, filtriert, wäscht mit Wasser aus, löst den Preßkuchen in verdünnter Salzsäure und erhält das feste Hydrochlorid durch Zusatz von konz. Salzsäure und Abkühlen in Eiswasser. Die gereinigte Verbindung filtriert man dann ab und trocknet sie im Vakuumofen bei etwa 60° C. — Normaltrübungsflüssigkeiten: Die scheinbare Trübung hängt von der Größe der schwebenden Teilchen ab, welche in ihrer Beschaffenheit von den physikalischen Bedingungen, unter denen diese Teilchen gebildet worden sind, sowie durch die chemische Zusammensetzung der Lösung beeinflußt werden. Deshalb muß man die Normallösungen durch Zugabe von bekannten Mengen der zu bestimmenden Fettalkoholsulfate zu dem jeweils benutzten Lösungsmittel herstellen und dafür sorgen, daß diese Zusammensetzung durch das ganze analytische Verfahren eingehalten wird. Man hat festgestellt, daß kleine Unterschiede in der Trübung sehr gut in Lösungen geschätzt werden können, welche zwischen 0,1 und 0,01% Fettalkoholsulfate enthalten. Zur Analyse einer Lösung, deren Zusammensetzung nicht annähernd bekannt ist, wird empfohlen, Normallösungen mit einer Konzentration von 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 und 0,1% herzustellen. Ist dann die zu untersuchende Lösung zu konzentriert, so muß man sie mit gemessenen Mengen so weit verdünnen, daß sie zwischen diese Grenzen fällt. Die scheinbare Trübung wechselt bedeutend mit dem Alter infolge der fortschreitenden Vereinigung der schwebenden Teilchen; man hat deshalb diese Normallösungen häufig frisch herzustellen. Haltbare Normalien lassen sich mit manchen völlig unlöslichen Pulvern herstellen. Man kann zwar keine besonderen Vorschriften in dieser Hinsicht geben, da die Trübung mit der Zusammensetzung der Lösung wechselt, aber man kann ganz von derartigen Normallösungen absehen, wenn man die relative Trübung durch Messung der verschiedenen Schichtdicken der Lösungen bestimmt, welche erforderlich sind, um auf weißem Hintergrund einen schwarzen Fleck oder das Bild eines Glühlampenfadens auszulöschen.

Analytisches Verfahren: Man filtriert 100 *ccm* der zu prüfenden Lösung in einen Glasbehälter, der in bezug auf Größe, Inhalt und Farbe

dem ähnlich ist, der zur Aufnahme des Normalmusters dient. Man macht die klare Lösung mit konz. Salzsäure eben gegen Kongorotpapier sauer, setzt sie in eine flache Schale mit fließendem kalten Wasser und filtriert, wenn sie trübe wird, abermals. Ist die Temperatur des Filtrats konstant geworden, dann fügt man 3 *ccm* des Reagenses hinzu, schüttelt um und stellt die Lösung wieder in die Kühlschale. Man vergleicht nach 5 min die entwickelte Trübung mit der der Normalflüssigkeit, welche ebenso in fließendem kalten Wasser gekühlt worden ist. — Der Verfasser führt Beispiele an, welche 0,1—0,003% Übereinstimmung zeigen; er hält die Methode nicht für die beste und einzige und schlägt noch Abänderungen und Verbesserungen vor. Für ganz genaue Bestimmungen empfiehlt er das Benzidinverfahren oder die hydrolytische Methode.

K. Fresenius.

Die Ermittlung und Erkennung von Metallteilen in Manufakturwaren erstreckt H. C. Lockwood[1]) auf Eisen, Zinn, Blei, Zink, Kupfer, Aluminium, Nickel, Quecksilber, Chrom, Messing und Lot: Man beginnt die Untersuchung mit den Teilen, die magnetisch beeinflußbar sind, bringt von dem vorbereiteten[2]) trocknen Material eine kleine Menge auf einen Objektträger, mischt mit einigen Tropfen Wasser, legt das Deckglas auf und prüft unter einem 1″ Objektiv. Man bringt einen kleinen Magneten nahe an den Schlitten und bewegt ihn hin und her, wobei Eisenteile leicht festzustellen sind. Dasselbe kann auch mit Nickel und Kobalt der Fall sein, wenn auch die Anwesenheit des letzteren ungewöhnlich ist. Man prüft nun weiter durch Behandlung mit Säuredämpfen. Eisen wird nachgewiesen, indem man den die Substanz tragenden Objektträger 5 min den Dämpfen von konz. Salpeter- oder Salzsäure aussetzt, im Wasserbadtrockenschrank trocknet, 1 Tropfen Ferricyankalium-Lösung zugibt und unter dem Mikroskop feststellt, ob Flecken von Preußisch Blau die Anwesenheit von Eisen anzeigen. Kupfer zeigt sich durch eine Rosafärbung und Wachstum an. Nickel weist man nach der Säuredampfbehandlung durch Behandlung mit Ammoniakdampf und Zufügen eines Tropfens gesättigter Dimethylglyoximlösung nach, wobei hellrote Flecken das Nickel anzeigen. Kobalt reagiert auf keine dieser Proben.

Prüfung mittels Goldchloridlösung: Da Änderungen in der Säuremenge die Resultate beeinflussen, verwendet man folgende Lösung: Goldchlorid ($AuCl_3 . 2 H_2O$) 2,5 *g*, konz. Salpetersäure 1,5 *ccm*, konz. Salzsäure 1,25 *ccm*, Wasser zu 100 *ccm*. Dies Reagens gibt folgende Reaktionen:

Metall	Reaktion:
Zinn . . .	Charakterische Bildung von Cassiuspurpur, welche von jedem Teilchen ausstrahlt (in konzentrischen Ringen meist zuerst rötlich, wechselnd zu Blau, an den Ecken als Auswüchse sich ausdehnend, aber nicht baumartig).

[1]) Analyst **59**, 812 (1934). — [2]) Über die Vorbereitung siehe weiter unten.

Metall	Reaktion:
Blei	Rasches baumartiges Wachstum, schwarz im durchfallenden oder reflektierten Licht; nach einigen Minuten kann es im reflektierten Licht braun werden.
Lot	Charakterisiert durch die beiden Reaktionen auf Blei und Zinn.
Eisen . . .	Gasbildung, in einiger Entfernung um den Kern ein blauer verschwommener Absatz, welcher im reflektierten Licht blaßbraun ist. Man soll einen Versuch mit einem kleinen Magneten machen.
Nickel . . .	Gelber Goldabsatz; sofort und später ein mäßig langsames Wachstum eines Goldbaumes, der im reflektierten Licht gelb erscheint.
Quecksilber	Dünner goldner Überzug mit runden Ecken, bei reflektiertem Licht sichtbar; kein Wachstum.
Kupfer . .	Sehr schwaches, trüb aussehendes gewächsartiges Gebilde.
Messing . .	„ „ „ „ „ „
Chrom . . .	Keine Einwirkung.
Aluminium	Rasche Wasserstoffblasenbildung und Wachstum eines kleinen baumartigen Gebildes.
Zink	Langsame Blasenbildung und Entstehung eines kleinen, baumartigen Gewächses.

Weitere Reaktionen: Eine Probe, auf dem Objektträger Säuredämpfen ausgesetzt, im Ofen getrocknet, gibt mit 1 Tropfen 10%iger Jodkaliumlösung bei Anwesenheit von Blei gelbe Flecke; Kupfer macht dagegen Jod frei, welches mit Stärkelösung Blaufärbung liefert. Zink und Aluminium werden unterschieden, indem man auf einen Objektträger zu der Probe 1 Tropfen Bleiacetatlösung hinzufügt. Zink gibt einen rasch wachsenden Bleibaum, der auch für Cadmium charakteristisch ist. Von den in Betracht kommenden Metallen liefert nur Aluminium mit 1 Tropfen $HgCl_2$-Lösung freien Wasserstoff. — Prüfung mit Silbernitrat: Nach T. J. Ward[1]) bringt man zu einer auf einem Objektträger befindliche Probe einige Tropfen 0,1 n-Silbernitratlösung. Kupfer, Zinn, Lot und Messing geben dann baumartige Gewächse, die beim Zinn eine mehr fächerartige Gestalt annehmen. Quecksilber zeigt bei dieser Behandlung ein sehr langsames Wachstum und erscheint im reflektierten Licht silberig weiß. Eisen, Aluminium, Nickel und Chrom werden nicht angegriffen. Ward stellt fest, daß Zinn zuweilen inaktiv ist. Eisen ist aktiv, wenn das Material vorher mit Kupfersulfat behandelt und so auf dem Eisen eine Kupferhaut gebildet worden ist. — Vorbereitung des Materials: Das Material ist vor der Prüfung auf Metallteile sorgfältig zu entfetten. Man kann sich dazu eines Glasrohres bedienen, welches beiderseits offen, aber am unteren Ende zugespitzt und dort mittels eines Korks verschlossen ist. Der Kork

[1]) Analyst **58**, 28 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 64 (1935).

trägt in einer Bohrung eine mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossene, im Kork verschiebbare enge Glasröhre, die so hoch wie die Schicht des beim Auswaschen abgesetzten Untersuchungsmaterials eingestellt werden kann. Man schüttelt nun etwa 2—5 *g* des Materials mit Äther, füllt in die Absitzröhre ein, rührt gut durch, läßt 2—5 min gut absitzen, läßt die Ätherlösung ablaufen, wobei das Glasrohr auf die Oberfläche der Absatzschicht eingestellt wird, um möglichst viel gelöste und schwimmende Anteile zu entfernen. Auf diese Weise bringt man durch 3maliges Waschen mit Äther und 1maliges Waschen mit Alkohol alles Fett heraus, wäscht dann noch 2mal mit Wasser, um Wasserlösliches wie Zucker u. dergl. zu entfernen, und führt dann den Rückstand mit sehr wenig Wasser in eine Porzellanschale über. Da das Material beim Stehenlassen sich in einigen Minuten absetzt, kann der Wasserüberschuß abgegossen werden. Der Rückstand wird getrocknet und kann dann zur Prüfung benutzt werden. K. Fresenius.

Chemische Studien zur Holzkonservierung. Die Analyse von konserviertem Holz behandeln R. E. Waterman, F. C. Koch und W. Mc Mahon[1]), und zwar beschäftigt sich diese Arbeit zunächst mit der Konservierung durch Kreosot und im Anschluß daran mit anorganischen Schutzmitteln. a) *Analyse von frisch behandeltem Holz:* Gefordert wird eine rasche und billige Methode, die in wenigen Stunden Resultate liefert. Zur Feststellung der Eindringungstiefe und des schätzungsweisen Gehaltes werden Bohrungen vorgenommen; für jeden Stamm genügt eine, wenn sie nur die Tiefe der Eindringung erreicht und den Schutzmittelgehalt richtig wiedergibt. Für frisch mit Kreosot behandelte Pfähle eignet sich folgende Untersuchungsmethode: Die Bohrkerne werden zerschnitten und in ein tariertes, mit einem Siebboden versehenes Messinggefäß gebracht und gewogen. Man stellt dieses Messinggefäß E auf den Dreifuß D in das mit Toluol oder Xylol beschickte Siedegefäß G (Abb. 4). Durch den oberen Stopfen des Siedegefäßes geht ein Winkelrohr zum Abscheider A, der in den unten graduierten Ansatz M endigt. In diesem sammelt sich das abdestillierte, durch den Rückflußkühler R verdichtete Wasser und wird gemessen. Das siedende Toluol oder Xylol extrahiert das in E eingefüllte Holzmuster. Die Extraktion ist beendet, wenn die Abläufe aus E farblos geworden sind und kein Wasser mehr nach M hinabtropft. Dann wird das Lösungsmittel aus dem extrahierten Holz abgedampft und letzteres bei etwa 105° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Zieht man Wassergehalt und Trockengewicht des Holzes von dem ursprünglichen Gesamtgewicht ab, so ergibt sich

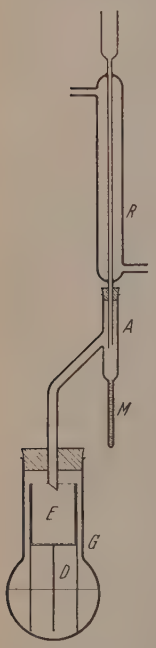


Abb. 4.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 409 (1934); vergl. auch diese Ztschrft. **107**, 240 (1937).

der Kreosotgehalt, den man durch Ausmessung des Bohrkernes auf den ganzen Stamm umzurechnen hat. Da dabei die im Stamm enthaltenen Extraktivstoffe mitbestimmt werden, so muß man ein Muster aus einem gleichartigen unbehandelten Stamm untersuchen und den auf diese Weise gefundenen Blindwert in Abzug bringen. Besonders sind solche Extraktivstoffe, vor allem Terpene, in frisch gefälltem Holz vorhanden und täuschen leicht Kreosot vor. Man soll deshalb die Bohrkerne vor der Wägung einige Minuten offen liegen lassen; ein Kreosotverlust ist dabei nicht zu befürchten. Kontrollversuche mit Sägemehl, das mit gewogenen Mengen Kreosot versetzt worden war, ergaben bei trocknen Sägespänen + 2,2 und —0,4% Differenz, bei solchen, die vor der Kreosotzugabe über Wasser ins Feuchtigkeitsgleichgewicht gebracht worden waren, —3,3 bis —6,3%. — Zur Bestimmung der Eindringungstiefe spaltet man einen Bohrkern auf, um eine saubere Fläche zu bekommen, und bringt dann eine Nigrosinschwarz- oder Baumwollblau-Lösung auf die Spaltfläche. In der Regel wird die Farblösung leicht vom Saftholz, aber nicht vom Hartholz aufgenommen. — b) *Zur Analyse gebrauchter Pfähle* soll man ein nicht giftiges Extraktionsmittel im Sinne der Holzkonservierung anwenden, damit giftige Imprägnierungsmittel mit Hilfe ihrer Giftigkeit nachgewiesen werden können. Benzin und Toluol sind wegen ihrer schweren Trennbarkeit von Kreosot zu vermeiden. Aus dem letzten Grunde sieht man auch oft von der Anwendung von Äther ab. Im einzelnen gehen die Verfasser wie folgt vor: Man spaltet die Bohrkerne, welche man von jedem Pfahl aus der Gegend des Hauptinteresses, also in der Nähe der Erdoberfläche, entnimmt, diagonal auf, entfernt die Hartholzteile und die unbehandelten Saftholzstellen, schneidet den Rest in kleine Stücke und bewahrt diese in einem kleinen Drahtnetzkörbchen über Chlorcalcium bis zum konstanten Gewicht auf, was 2—4 Wochen dauert. Bei Reihenbestimmungen fällt die benötigte Zeit nicht ins Gewicht. Man hängt dann das Körbchen an einem wassergekühlten Kühler in einem kleinen Kolben über siedendem Äther auf und extrahiert, bis das vom Körbchen Ablaufende farblos ist, nimmt dann das Körbchen heraus, läßt den Äther abdunsten und trocknet wieder über Chlorcalcium bis zum konstanten Gewicht. Die Gewichtsdifferenz ergibt die Menge der Extraktivstoffe. Man kann auch im Trockenschrank bei 105° C trocknen, hat dann aber eine Korrektur vorzunehmen, welche für Fichtenholz 1,39% beträgt, da beim Trocknen im Trockenschrank nicht dieselbe Menge Feuchtigkeit weggeht wie beim Trocknen über Chlorcalcium. Der Ätherextrakt wird zur Bestimmung der Giftigkeit nach der unten beschriebenen Methode aufbewahrt. Kontrollversuche mit Sägespänen, denen gewogene Mengen Kreosot (auf 8 *g* Sägespäne 2 *g* Kreosot) zugesetzt worden waren, ergaben Abweichungen von 0,41—4,65%, wobei die Proben, bei welchen die Sägespäne vorher über Wasser ins Feuchtigkeitsgleichgewicht gebracht worden waren, die geringeren Verluste, also die besseren Wiedergewinnungszahlen ergaben. — c) *Analysen von aussortierten ausrangierten Pfählen:* Soll nur das vorhandene Kreosotöl bestimmt werden, so zerschneidet man die Teile in Späne von 25 × 0,16 *mm*, extrahiert sie wie das

„frisch behandelte Holz" und berechnet aus den Teilen den Gehalt des Ganzen. Soll aber die Art des Schutzmittels bestimmt werden, so hat man die zersägten und zerschnittenen Stücke in zu Batterien zusammengeschlossenen Metallextraktoren zu behandeln, die wie folgt beschrieben werden: Ein solcher Extraktor besteht im wesentlichen aus einem Metallcylinder mit Drahtkorb-Einsatz, einem darüber befindlichen Schlangenrückflußkühler, der mit einer Auffangvorrichtung für den Äther versehen ist, in welche dieser nach Beendigung der Extraktion abdestilliert wird. Ein Ölablaß befindet sich am Boden. Das Ganze ist in ein Wasserbad einzusetzen, welches auf 45° C einzustellen ist. Nach knapp 2 Tagen ist die Extraktion beendet; das Volumen des kondensierten Äthers wird abgelesen und das zurückbleibende Öl ist zur Analyse verfügbar. Zur Bestimmung der toxischen Wirkung solcher Schutzmittel bedient man sich meist der Vorschriften der Forest Products Laboratory Madison Wis.[1]): Man wägt oder mißt die zu prüfende Substanz und bringt sie in ein durch Wärme verflüssigtes Gemisch von Malz, Agar-Agar und Wasser, schüttelt tüchtig um und gießt das Nährsubstrat in Petrischalen aus. Man kann auch die Untersuchungen in Glasstopfen-Erlenmeyerkolben oder besser in mit Gelatine-Flaschenkapseln versiegelten Petroff-Flaschen ausführen. Ist die Agar-Agar-Schicht abgekühlt und erstarrt, so impft man die Platte mit einer Reinkultur eines holzzerstörenden Pilzes. Ist nach 4 Wochen Inkubationszeit kein Wachstum zu bemerken, so bringt man die Impfmasse auf eine nicht vergiftete Agarfläche, um festzustellen, ob sie abgetötet oder ob sie durch die Wirkung der toxischen Substanz am Wachstum verhindert worden ist. Die Verfasser verwendeten meist Fungus annosus, Lentinus lepideus, Poria incrassata und Coniophora cerebella. Über weitere toximetrische Bestimmungen soll später berichtet werden.

Kreosotbestimmung: Nach Möglichkeit bedienten sich die Verfasser der Methode der Americ. Wood Preservers Association[2]). Die Vorschrift schließt aber keine Methode für den Sulfurierungsrückstand ein. Man benutzt als Sulfurierungsmittel 37 n-Schwefelsäure und liest den nicht sulfurierten Rückstand nach dem Zentrifugieren in Babcockschen Flaschen zur Milchuntersuchung ab. Die Verfasser ziehen wegen der Schnelligkeit der Bestimmung der Teersäuren die Extraktion des Öls durch Benzinlösung mit Ätznatron vor, auf die das Freimachen der Säuren aus wäßriger Lösung mit Schwefelsäure folgt. — Eine schnell vorzunehmende *Wasserbestimmung*, die bisweilen, z. B. bei Behandlung grünen Holzes, nötig ist, wird in einem Apparat ausgeführt, der dem oben beschriebenen ähnlich ist (Abb. 4, S. 70), der aber im Stopfen des Siedegefäßes noch einen Hahntrichter trägt und dessen Ansatz M noch mit einem Ablaßhahn versehen ist. Auch er ist für ein Lösungsmittel bestimmt, welches leichter als Wasser ist, aber einen höheren Siedepunkt besitzt, also Toluol, Xylol oder Naphtha. Man füllt die zu prüfende

[1]) C. A. Richards, Proc. Americ. Wood Preserv. Assoc. **127** (1933). — [2]) Americ. Wood Preserv. Assoc. Manual of Recommended Practice Washington D. C.

Substanz in den Hahntrichter, beschickt das Siedegefäß mit Toluol oder einem anderen der genannten Lösungsmittel, erhitzt bei geschlossenem Hahntrichter zunächst zum Sieden am Rückflußkühler, um alle etwa vorhandenen Wasserspuren in den Ansatz M zu treiben, läßt etwa dort gesammeltes Wasser durch kurzes Öffnen des Hahnes ab, gibt dann den Inhalt des Hahntrichters in das Siedegefäß und destilliert, bis keine Wassertropfen mehr nach M übergehen. Man liest die Wassermenge ab, läßt sie aus M ab und hat nun den Apparat zu einer neuen Wasserbestimmung bereit, ohne etwa neues Toluol zugeben zu müssen. — *Bestimmung von anorganischen Konservierungsmitteln:* Die Verfasser benutzen die Methode von E. Bateman[1]): Man kocht ein bekanntes Gewicht oder Volumen des Holzes mit einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat in konz. Salpetersäure, setzt Schwefelsäure hinzu und dampft bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ein; nötigenfalls wird der tropfenweise Zusatz von konz. Salpetersäure wiederholt, um so alle organische Substanz zu zerstören. Manche Metall-Ionen werden dabei im Holz sehr stark festgelegt, wie z. B. gewisse Kupfer-, Zink- und Chromverbindungen. Man kann dann eine Auslaugemethode zur Bestimmung der leicht herauslösbaren Metall-Ionen benutzen. Doch ist die Bestimmung dieser Metall-Ionen im Gegensatz zur Bestimmung des gesamten Gehalts an Metall-Ionen noch nicht gründlich untersucht. — Arsen wird nach der etwas abgeänderten Methode von C. R. Sanger und O. F. Black[2]) bestimmt. Große Arsenmengen bestimmt man durch Destillation einer Lösung von 5 *g* des in gleicher Weise vorbereiteten Holzes nach Zugabe von 2 *g* Hydrazinsulfat und 5 *g* Kaliumbromid, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren. Man gibt dann 60—70 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und destilliert so lange, bis das Volumen auf 15—20 *ccm* eingedampft ist, gibt abermals Salzsäure hinzu und destilliert nochmals ab. Dieses Vorgehen wird so lange wiederholt, bis im Destillat mit Schwefelwasserstoff kein Arsen mehr nachzuweisen ist; meist genügt ein 2maliges Abdestillieren. Man neutralisiert sodann die vereinigten Destillate mit Ammoniak, setzt 5 *g* Natriumbicarbonat hinzu und titriert mit 0,1 n-Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indikator. Ein Blindversuch ist auszuführen. Kontrollanalysen mit bekannten Mengen arseniger Säure und Sägespänen ergaben bei

0,05	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01 *g* Einwage
3,5	4,1	4,2	4,2	5,0	5,0 % Verlust.

Zink in Gegenwart von arseniger Säure wird in dem Rückstand der Arsendestillation bestimmt. Gewöhnlich ist noch Eisen in merklichen Mengen vorhanden, welches beseitigt werden muß. Das geschieht durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat, Zusatz von Chlorammonium und Ammoniak und Abfiltrieren des Ferrihydroxyds. Die Lösung wird dann zur Trockne verdampft, mit Schwefelsäure abgeraucht, die erhaltene Lösung mit Ferrocyankalium und Diphenylamin als Indikator

[1]) Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 16 (1914); vergl. diese Ztschrft. 55, 211 (1916). — [2]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 9. Aufl., S. 172 (1921).

zu einem apfelgrünen Endpunkt titriert [nach W. H. Cone und L. C. Cady[1])]. Natürlich ist die Methode auch für größere Zinkmengen, z. B. für Rückstände einer Chlorzinkbehandlung, anwendbar; bei ganz geringen Zinkmengen wird ein aliquoter Teil der Lösung nach Zerstörung der organischen Substanz eisenfrei gemacht und in einer Neßlerröhre mit Ferrocyankalium gefällt; die Endbestimmung erfolgt dann nephelometrisch. — Kupfer in Gegenwart von Zink scheidet man nach Zerstörung der organischen Substanz durch Fällen als Kupfersulfid ab; im Filtrat wird das Zink wie oben nachgewiesen. Man löst das Kupfersulfid in Bromsalzsäure, raucht mit Schwefelsäure ab und bestimmt das Kupfer colorimetrisch als Ferrocyanid. — Quecksilber verflüchtigt sich leicht, wenn man die organische Substanz nach der Methode von Bateman[2]) zerstört, weshalb man von dem zu Sägemehl zerraspelten Holz 5—10 *g* abwägt und in einem Oxydationsgemisch von 150 *ccm* Wasser, 50 *ccm* konz. Salpetersäure und 1 *g* Kaliumpermanganat verteilt. Diese Aufschwemmung wird dann 2 Stdn. lang mit einem Strom von 1 Amp. mittels einer rotierenden Platinelektrode elektrolysiert, die Kathode aus der Lösung genommen und mit destilliertem Wasser abgewaschen, ehe man den Strom unterbricht; das Quecksilber wird dann mit etwa 30 *ccm* konz. Salpetersäure bei 45—50° C gelöst, die Elektrode mit Wasser gewaschen, die Lösung auf 100—125 *ccm* verdünnt. Sodann wird, wenn nötig, filtriert, um etwa an der Elektrode hängengebliebene Sägemehlreste zu entfernen, das Quecksilber mit einem leichten Überschuß von Kaliumpermanganat oxydiert, etwaiger Permanganatüberschuß mit Wasserstoffsuperoxydlösung zurückgenommen, dann Ferrisulfat als Indikator zugegeben und mit 0,01 n-NH_4CNS-Lösung titriert. Man wiederholt die Elektrolyse der als Rückstand gebliebenen Sägespäne, um sich zu vergewissern, daß kein Quecksilber in ihnen zurückgeblieben ist, und behandelt etwa gefundene Mengen gleichartig. Die Resultate sind sehr genau; man fand von 0,005 *g* noch 0,0049 *g* wieder. — Borax wird nach einer etwas abgeänderten Methode von R. T. Thomson[3]) bestimmt, indem man das Holz in einer dem Soxhletapparat ähnlichen Vorrichtung mit heißem Wasser extrahiert, die Lösung auf ein kleines Volumen eindampft und der Thomson-Methode entsprechend behandelt mit der Ausnahme, daß Mannit an Stelle von Glycerin zur Titration verwendet wird. — Fluoride: Man glüht das abgewogene, fein verteilte Holzmuster in einem Platintiegel, behandelt die Asche mit heißem Wasser und filtriert den Rückstand ab. Sodann folgt man der von F. G. Hawley[4]) beschriebenen Bleichlorofluoridmethode. Um Fluor neben Arsen oder Chrom oder neben beiden zu bestimmen, befeuchtet man das feingeschnittene Muster in einem Tiegel mit Ätznatron-Sodalösung, trocknet und glüht bei 800° C (± 50°), bis alle organische Substanz zerstört ist, löst den Rückstand in heißem Wasser, filtriert und befreit die

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 356 (1027); vergl. diese Ztschrft. **74**, 214 (1928). — [2]) a. a. O. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **12**, 432 (1893); vergl. hierzu diese Ztschrft. **84**, 169 (1931). Siehe auch A. E. Leach, Food Inspection and Analysis, 4. Aufl., S. 886 (1920). — [4]) Ind. Eng. Chem. **18**, 573 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 403 (1927).

Lösung von Chrom und Arsen durch überschüssiges Silbernitrat, entfernt den Silbernitratüberschuß durch Kochsalzlösung und bestimmt im Filtrat das Fluor wie folgt: Man gibt Ammoniak im Überschuß hinzu und kocht die Lösung auf 40—50 *ccm* ein, gibt ein aschefreies 7 *cm*-Filter hinzu, zerteilt es sorgfältig, gibt 10 *ccm* 2 n-Calciumnitratlösung zu der heißen Lösung, um das Fluor auszufällen, kühlt die Lösung ab, filtriert und wäscht so aus, daß Filtrat und Waschwasser zusammen 100 *ccm* nicht übersteigen. Den Rückstand verascht man im Platintiegel und wägt ihn (Calciumfluorid). Die Resultate sind ziemlich genau.

Man fand wieder von 0,0125 *g* NaF in 3,8 *g* Holz 0,0110 *g*;
„ „ „ „ 0,0153 „ „ „ 5,0 „ „ 0,0114 *g*;
„ „ „ „ 0,0216 „ „ „ 5,0 „ „ 0,0183 *g*.

K. Fresenius.

Die Mikromethode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoff-Gruppenzusammensetzung von Crackbenzin nach I. J. Besspolow und W. M. Generalow[1]) beruht auf der Absorption 1. der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch eine Lösung von 1,5—3,0 *g* Brom in 68%iger Essigsäure und 2. der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch 3% Silbernitrat enthaltende 99—100%ige Schwefelsäure. — Ausführung: Ein 7 *l*-Glasballon wird mit dem Benzindampf-Luftgemisch gefüllt. An den Ballon sind der Reihe nach angeschlossen: 2 Absorptionsflaschen mit der eben erwähnten Br-Lösung, 3 Waschflaschen mit Natriumthiosulfat-Lösung, 1 Waschflasche mit gesättigter Kalilauge, 2 Türme mit festem Kaliumhydroxyd, hierauf 2 Türme mit Phosphorpentoxyd-Glaswolle und schließlich 2 U-Röhrchen mit Schwefelsäure + Silbernitrat. Man saugt durch das System etwa 2 Stdn. lang Luft im Tempo von 0,5 *l*/min. Die Luft ist mit der Lösung von R. Kattwinkel[2]) [100 *g* H_2SO_4 (D 1,84) + 30 *g* P_2O_5] und festem Kaliumhydroxyd gereinigt. Aus der Gewichtszunahme der $AgNO_3$-H_2SO_4-Röhrchen ergibt sich die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Hierauf entfernt man die Absorptionswaschflaschen mit der Br-Lösung und wiederholt die Bestimmung; die Silbernitrat-Schwefelsäure absorbiert jetzt Olefine und aromatische Kohlenwasserstoffe. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen ergibt sich der Olefingehalt. P. Haas.

Mikroanalyse fester Brennstoffe. W. R. Kirner[3]) berichtet über Erfahrungen, die mit modifizierten Mikromethoden von Pregl und anderen Verfassern erhalten worden sind; es handelt sich um die Ausführungsformen, wie sie im Kohlenforschungsinstitut des Carnegie Institute of Technology, Pittsburg angewendet werden. 1. Bei der Probenahme ist äußerst feine Mahlung erforderlich. Diese kann zur Bildung elektrostatischer Ladungen führen, die Verluste und Wägefehler bedingen können; es ist dies ein Fehler, der bisher nicht ganz zu umgehen war. 2. Feuchtigkeitsbestimmung. Die Probe

[1]) Petrol. Ind. Aserbaidshan (russ.) **14**, 90 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1644 (1935). — [2]) Brennstoffchemie **8**, 353 (1927); vergl. diese Ztschrft. **88**, 474 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 294 (1935).

wird 15 min in einem Mikroexsiccator bei 110—115° in einer Stickstoffatmosphäre getrocknet[1]). Der Exsiccator trägt einen Blasenzähler, der seinerseits mit einem Pregldruckregler verbunden ist; beide enthalten konz. Schwefelsäure. Der Stickstoff wird direkt aus der Bombe entnommen. 3. C-H-Bestimmung. 40%iger Palladiumasbest statt der Kupferoxyd-Bleichromatschicht gibt auch in Gegenwart von Halogen, Stickstoff oder Schwefel[2]) ausgezeichnete Resultate. Die Probe wird sehr langsam und regelmäßig verdampft. Kirner regt ein Kompromiß zwischen Pregl- und Kontaktfüllung an, besonders für die C-H-Bestimmung von Kohlen oder Verbindungen, die während der Verbrennung CH_4 entwickeln. Zu der Kohlendioxyd-Absorption wird nur Askarit verwendet, während zur Wasserabsorption Dehydrit oder Phosphorpentoxyd-Bimsstein nach M. Boëtius[3]) dient. Die Absorptionsmittel müssen von dem Watte-Endpfropfen durch Glaswolle getrennt werden. Die Phosphorpentoxyd-Bimssteinröhren werden, mit Sauerstoff gefüllt, gewogen, die Capillaren mit Nadeln dicht verschlossen [Boëtius[3])]. Zur Verbrennung und Ausspülung dient nur Sauerstoff[4]). 4. Aschebestimmung erfolgt am besten nach H. I. Coombs[5]). 5. Kirner gibt eine sehr gründliche kritische Gegenüberstellung der Mikro-Kjeldahl- und der Dumasmethode, soweit diese auf die Brennstoffanalyse Anwendung finden[6]). a) Kirner fängt das bei der Mikro-Kjeldahl-Bestimmung entwickelte Ammoniak in Borsäurelösung auf und titriert es mit gestellter Mineralsäure [Methylorange[7])]. b) Dumas[6]) [8]). Die Hauptfehlerquellen sind die Bildung von Methan und Kohlenoxyd, vor allem bei stark CH_3-haltigen Stoffen, und ferner die Bildung von schwer verbrennlichem Koks. Die Methode ergab bei allen untersuchten Kohlensorten, mit nur einer Ausnahme, erheblich niedrigere Werte als das Mikro-Kjeldahlverfahren. Ein Kaliumchloratzusatz erhöht die Stickstoffausbeute nicht wesentlich. Wurde das feine Kupferoxyd nach dem Mikro-Kjeldahlverfahren untersucht, so wurde eine deutliche Ammoniakmenge erhalten. Kirner lehnt ferner das Ultramikro-Azotometer von F. Vetter[9]) ab, da die damit erzielten Werte durch unvollständige Verbrennung der Probe ungenau werden können. 6. Schwefel-

[1]) Ähnlich bei F. Vetter, Mikrochemie **10**, 407 (1931/32); vergl. diese Ztschrft. **96**, 369 (1934). — [2]) W. R. Kirner, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 358 (1934); vergl. diese Ztschrft. **107**, 208 (1936) und unveröffentlichte Arbeit. — [3]) Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, S. 78, 79 (1931). — [4]) F. Vetter, Mikrochemie **10**, 109 (1931); vergl. diese Ztschrft. **100**, 425 (1935). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 311 T (1934). Biochem. Journ. **21**, 404 (1927); vergl. diese Ztschrft. **108**, 108 (1937). — [6]) Siehe auch E. Terres, Journ. f. Gasbeleuchtg. **62**, 173, 192 (1919); vergl. diese Ztschrft. **64**, 120 (1924); **66**, 73 (1925). — [7]) L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 231 (1913); **27**, 630 (1914); vergl. diese Ztschrft. **53**, 51 (1914). Mikroanalytische Anwendung insbesondere von W. F. Allen, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 239 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 445 (1932). — [8]) H. C. Fleischer, Die Stickstoffbestimmung in Kohlen und Koks, Jahrbuch d. Halleschen Verbandes f. d. Erforschung d. mitteldeutsch. Bodenschätze und ihre Verwertung, Heft 1 (1919). — [9]) Mikrochemie **12**, 102 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 123 (1934).

bestimmung. Wegen des geringen Schwefelgehaltes der Kohlen empfiehlt Kirner die Halbmikromethode von H. Merten[1]). Das Bariumsulfat wird am besten in Emichfilterstäbchen und -Tiegel abfiltriert. Kirner zieht die Benzidinfällung nach R. Guillemet[2]) in Erwägung. 7. Zur Methoxylbestimmung wird ausschließlich die Methode von F. Vieböck und Cornelia Brecher[3]) verwendet. Obwohl immer gute Resultate erhalten worden sind, kann nach seiner Auffassung eine Unlöslichkeit der Methylderivate von Brennstoffen, z. B. von Huminsäuren, zu niedrige Resultate bedingen[4]). 8. Zur Molekulargewichtsbestimmung fester Brennstoffe erweist sich die halbmikro-kryoskopische Methode von R. C. Smith und H. C. Howard[5]) als geeignet, am besten mit Brenzcatechin als Lösungsmittel. Die mikro-kryoskopische Methode von K. Iwamoto[6]) könnte, mit Brenzcatechin als Lösungsmittel, der Analyse von festen Brennstoffen und ihren Derivaten angepaßt werden.

Ausführliche Tabellen sind im Original einzusehen. P. Haas.

Zum Nachweis der Verwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren kann nach H. Fritz[7]) die Bestimmung des Gesamtstickstoff-Gehaltes von Elektronenröhren-Verspiegelungen dienen, da Fritz in Belägen, die mit Hilfe von Azid hergestellt waren, viel mehr Gesamtstickstoff fand als in den ohne Azid hergestellten. Die Methode ermöglicht nur die Angabe, ob viel (Gesamt-N = mehrere 100 γ), wenig (Gesamt-N = unter 100 γ) oder kein Azid (Gesamt-N = 1—2 γ) zur Verspiegelung verwendet worden ist[8]). — Ausführung: Es empfiehlt sich, von wenigstens 2 Röhren auszugehen. 1. Vorprüfung auf Erdalkali in der Verspiegelung: Die Verspiegelung der noch ungeöffneten Röhre 1 wird an einer Stelle über einer Bunsenflamme erhitzt. Wird die Stelle glasklar oder nur schwach gelblich, so ist außer Magnesium kein Erdalkalimetall (oder höchstens eine Spur davon) in der Verspiegelung vorhanden. Wird die Stelle braun und behält sie auch bei stärkerem Erhitzen diese Farbe, dann enthält die Verspiegelung größere Mengen an Erdalkalimetall (Barium). — Eigentliche Prüfung. In den Glasballon von Röhre 1 wird ein Loch geschlagen, um eine Geruchsprobe anzustellen. Sodann wird der Belag des Ballons mikrochemisch untersucht, wobei auf Erdalkalimetalle besonders zu achten ist. Ein sehr schwach positiver Befund ist vorsichtig zu beurteilen. Nun wird Röhre 2 unter ammoniakfreiem Wasser geöffnet, und zwar am besten durch Abbrechen der Spitze des Pumpröhrchens, so daß Wasser in das Röhreninnere einströmt. So werden die im Belag vorhandenen Nitride des Magnesiums (und etwa sonst vorhandener Erdalkalimetalle) unter Bildung von Ammoniak

[1]) Mikrochemie **6**, 122 (1928). — [2]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 1612 (1932); vergl. diese Ztschrft. **97**, 127 (1934). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 3207 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 137 (1932). — [4]) Siehe R. Kuhn und H. Roth, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1458 (1934). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 512 (1935). — [6]) Science Reports Tôhoku Imp. Univ. **17**, 719 (1928). — [7]) Mikrochemie **18**, 162 (1935). I. Mitteilung: H. Fritz, Mikrochemie **17**, 191 (1935); vergl. diese Ztschrft. **108**, 121 (1937). — [8]) Siehe A. R. Hitch, Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 1195 (1918). P. Günther, K. Andreew und A. Ringbom, Ztschrft. f. Elektrochem. **36**, 211 (1930).

zersetzt, das nach Mitteilung I[1]) neßlerisiert wird. Übersteigt der gefundene Stickstoff die Menge von 1—2 γ, so ist zur Herstellung der Röhren Azid benutzt worden. Dieser Befund wird durch weiße Flecken von Erdalkalioxyd auf der Innenseite der Anode bestätigt. Alleiniges Vorhandensein dieser weißen Flecken ist aber kein Beweis für die Verwendung von Azid. P. Haas.

Zur Durchführung des Mikro-Kjeldahl-Verfahrens bei Seide und Wolle, also bei wasserunlöslichen Substanzen, verwendet O. Hartley[2]), falls keine Mikrowaage zur Verfügung steht, Schwefelsäure als Verdünnungsmittel. So wird auch die Digestionszeit im Vergleich mit wäßrigen Lösungen verringert. — Ausführung: Die Wollprobe wird mit konz. Schwefelsäure in einem Gefäß mit dickwandigem Boden (30 *ccm*-Tropfflasche) auf einer Heizplatte unter häufigem Schütteln erhitzt. 0,2 *g* der Probe lösen sich in 10 *ccm* Schwefelsäure in 3—5 min mit hellbernsteingelber Farbe. Aus jeder Tropfflasche werden je 25 Tropfen in Mikro-Kjeldahl-Kolben gebracht. Die Einwage wird durch Differenzwägung bestimmt; dann wird eine bestimmte Tropfenzahl des Katalysators zugesetzt (Selen in 1%iger Lösung)[3]). Ein Verhältnis von 1 Se:1 Wolle ist optimal. Der Aufschluß dauert 25—30 min. Ein Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd ist selten nötig. Bei der Destillation werden 10 *ccm* Destillat in einem graduierten 50 *ccm*-Zentrifugenröhrchen aufgefangen; in diesem wird dann titriert und gekocht. Bei aliquoten Teilen derselben Wolle stimmten die Werte bis auf einen von 160 Teilen überein. P. Haas.

Mikroskopische und mikrochemische Untersuchungen altägyptischer Gewebe und anderer Altertümer hat M. Wagenaar[4]) ausgeführt, und zwar durchweg nach bekannten Verfahren, so daß hier nur auf das Original zu verweisen ist. P. Haas.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Gehaltsbestimmung von Alkaloiden in Drogen und Tinkturen. Bei der Gehaltsbestimmung von Hyoscyamus können nach H. G. Dekay und C. B. Jordan[5]) die alkaloidhaltigen Chloroform-Ausschüttelungen ohne Gefahr einer Bildung von Hydrochloriden eingetrocknet und die Rückstände unzersetzt 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade weiter erhitzt werden. Da man jedoch durch Bildung von Methylaminen oft zu hohe Werte erhält, so wird die folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: 25 *g* der fein pulverisierten Droge mazeriert man 24 Stdn. mit einer Mischung, bestehend aus: 8 *ccm* 28%igem Ammoniak, 10 *ccm* Alkohol und 20 *ccm* Äther; dann zieht man 3 Stdn. im Soxhletapparat mit Äther aus, engt den Auszug auf 15 *ccm* ein und setzt je 10 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure und

[1]) a. a. O. — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 249 (1934). — [3]) Reduziertes Selen wird in einem Kolben mit rundem Boden durch starkes Erhitzen in konz. H_2SO_4 zu einer blaßgelben Flüssigkeit gelöst. — [4]) Pharm. Weekbl. **70**, 688 (1933). — [5]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **23**, 316 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1815 (1934).

Wasser hinzu. Die vom Äther befreite Lösung filtriert man (Filtrat I), löst den Chlorophyllrückstand in Chloroform, setzt angesäuertes Wasser hinzu, vertreibt das Chloroform und filtiert (Filtrat II) zum Filtrat I hinzu. Die vereinigten Filtrate alkalisiert man mit Ammoniak und schüttelt sie mit Chloroform aus. Die abgetrennte Chloroformlösung bringt man zur Trockne und erhitzt den Rückstand 15 min auf dem Wasserbad. Dann löst man ihn wieder in Chloroform, vertreibt dieses und trocknet wie vorher. Ebenso verfährt man noch ein drittes Mal. Nun löst man den Rückstand nochmals in Chloroform, setzt 15 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure hinzu, vertreibt das Chloroform und titriert die Säure gegen Methylrot zurück. Nach Angaben von M. D. Evans und E. D. Davy[1]) genügt ein Wegdampfen des Chloroforms und ein zweimaliges $^1/_4$stündiges Erhitzen des Alkaloidrückstandes mit je 5 *ccm* Chloroform auf dem Wasserbad, um diese Fehlerquelle auszuschalten.

J. Opieńska-Blauth[2]) bespricht die Methoden zur Strophantinbestimmung in Strophantus-Samen und -Tinkturen. Die Methode des DAB VI kann auch für Samen von Strophantus Kombé benutzt werden; um aber ein reines Produkt zu erhalten, müssen die Samen vorher mit Petroläther entfettet werden. Zur Erlangung einer guten Krystallisation werden verschiedene Modifikationen der Arbeitsweise angegeben, jedoch sind die Ergebnisse analytisch nicht ganz befriedigend. Auch die Methode der Hydrolyse nach Fromme (DAB V) verläuft nicht ganz quantitativ und die erhaltenen Strophantidine sind amorph und unrein. Auch die Entfettung der Samen zeigte keinen Einfluß auf das Resultat.

Beide Methoden geben bei Tinkturen besser übereinstimmende Werte als bei Samen. Doch kann man bei Tinkturen die Krystallisationsmethode nur bei K- und G-Strophantin anwenden. Bei anderen Samenarten ist die hydrolytische Methode vorzuziehen. K-Strophantin läßt sich durch seine Grünfärbung mit Schwefelsäure nachweisen, an der man auch die verwendete Samenart erkennen kann. Zur Bestimmung von G-Strophantin nach dem DAB VI genügen 20—30 *g*. Sind K- und H-Strophantin gleichzeitig zugegen, so kann man K-Strophantin durch Krystallisation und H-Strophantin durch Hydrolyse bestimmen.

W. Dehio.

Tabletten. Zur gasvolumetrischen Bestimmung von Natriumnitrit in Tabletten, die Bicarbonat und Nitrat enthalten, gibt L. C. Dick[3]) eine Arbeitsweise an. Man pulverisiert so viele Tabletten, wie etwa 0,05 *g* Natriumnitrit entsprechen, und erschöpft das Pulver mit Wasser. Dann füllt man auf 200 *ccm* auf und neutralisiert in 20 *ccm* der gut gemischten Lösung das Bicarbonat mit 0,5 n-Salzsäure gegen Methylorange. Dann bringt man die Lösung in ein Lungesches Nitrometer, setzt 5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure zu und liest ab. Hierauf gibt man 5 *ccm* Kaliumjodidlösung hinzu, wartet die Gasentwicklung ab und

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **23**, 388 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1815 (1934). — [2]) Arch. Chem. Farm. **1**, 29 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2258 (1934). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 419 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 584 (1933).

liest nach deren Beendigung den Stand im Nitrometer ab. 1 *ccm* Gas entspricht 0,02948 *g* Natriumnitrit bei 25° und 760 *mm* Druck.

H. J. van Giffen[1]) hat für eine große Reihe von Tabletten verschiedene Untersuchungsverfahren ausgearbeitet, auf die hier nur verwiesen werden kann.

Zur Messung der Lösungsgeschwindigkeit von Tabletten benutzt G. H. Elliott[2]) das Solvometer nach V. Cofman[3]). Das Solvometer gleicht einem Aräometer, an dessen Senkkörper ein Metallgefäß mit durchlöchertem Boden befestigt ist, in welches die zu prüfende Substanz hineingelegt und in die Lösungsflüssigkeit eingehängt wird. Elliot stellt zuerst fest, um wieviel *cm* die Spindel durch das Gewicht (a *g*) der ganzen Tablette niedergetaucht wird (b *cm*); dann mißt er mit der Stoppuhr die Zeit, in der die Spindel um 1 *cm* emportaucht (c min). Die Lösungsgeschwindigkeit ist dann = a/b . c. Auf diese Weise lassen sich auch die Einflüsse der Temperatur, Oberfläche, Bindemittel, Korngröße usw. genauer untersuchen.

Beim Nachweis und der Bestimmung von Dinitrophenol in Tabletten und Kapseln macht I. S. Shupe[4]) auf die Explosionsgefahr beim Verreiben und Erhitzen dieser Substanz aufmerksam. Den Nachweis führt Shupe durch Farbreaktionen, Bestimmung der Schmelzpunkte und Bestimmung der Krystallstruktur. Die Bestimmung selbst erfolgt bromometrisch, wobei durch Zugabe eines Überschusses einer gestellten Bromlösung die Überführung in ein Monobromderivat erfolgt und das nicht gebundene Brom durch Rücktitration mit Thiosulfatlösung bestimmt wird.

K. Wischnewska[5]) benutzt zur colorimetrischen Bestimmung von Phenolphthalein in Purgentabletten eine Pufferlösung, bestehend aus 30 *ccm* m-Salzsäure, 500 *ccm* m-Natriumcarbonatlösung, die mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt wird. Als Standardlösung dient eine Lösung von 0,1 *g* Phenolphthalein in 25 *ccm* Alkohol, die mit der Pufferlösung auf 5 *l* verdünnt wird. Man zerkleinert eine Tablette, stellt ihr Gewicht fest (p *g*), löst davon 0,1 *g* in 10 *ccm* Alkohol und füllt mit der Pufferlösung auf 100 *ccm* auf. 2 *ccm* dieser Lösung werden mit weiteren 38 *ccm* der Pufferlösung gemischt und filtriert. Ebenso filtriert man die gleiche Menge der Standardlösung und gibt das Filtrat in ein Duboscq-Colorimeter bis zur Schichthöhe 30. Den Tablettenauszug gibt man in das zweite Glas des Colorimeters und colorimetriert. Ist die Schichthöhe des Tablettenauszuges = h, die der Standardlösung = 30, dann ist der Gehalt in einer Tablette in $g = 12 \cdot p/h$. W. Dehio.

---

[1]) Pharm. Weekbl. **69**, 1444, 1476 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3110 (1933). — [2]) Pharmaceutical Journ. **131**, 514 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1224 (1934). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **50**, 1057 T (1931). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 464 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 807 (1936). — [5]) Ukrain. Pharm. Journ. (russ.) 1933, S. 73; durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1227 (1933).

Über die analytische Bestimmung des Lithiums.

Von

H. Grothe und W. Savelsberg.

Mitteilung aus dem Metallhüttenmännischen Institut
der Bergakademie Clausthal.

[Eingegangen am 13. Juli 1937.]

Bei im hiesigen Institut durchgeführten Untersuchungen sahen wir uns vor die Aufgabe gestellt, Gemische von Chloriden des Magnesiums und der Alkalien, vor allem des Lithiums, zu analysieren und benötigten dabei ein Verfahren, das eine rasche und hinreichend genaue Bestimmung des Lithiums ermöglichte. Nachdem es uns gelungen ist, ein derartiges Verfahren auszuarbeiten, teilen wir nachfolgend die Ergebnisse unserer Versuche mit.

I. Nachprüfung der bekannten Verfahren zur Bestimmung des Lithiums.

a) Die Bestimmung des Lithiums als Fluorid.

Im Schrifttum ausführlich beschrieben sind die Fällungen des Lithiums als Fluorid und als Phosphat. Die Bestimmung als Fluorid ist vorgeschlagen zuerst von A. Carnot[1]) und wurde von uns nach der uns von der Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, dankenswerterweise überlassenen Arbeitsvorschrift nachgeprüft. Das Lithium wird danach aus der vom Magnesium (und den übrigen Erdalkalien) befreiten Lösung mit reichlichen Mengen von Ammoniumfluorid unter Zusatz von Ammoniak ausgefällt. Da das Lithiumfluorid in der ammoniakalischen Lösung nicht ganz unlöslich ist (es lösen sich bei Zimmertemperatur 0,280 *g/l* LiF), so muß man für je 7 *ccm* Filtrat + Waschwasser 2 *mg* LiF zu der Auswage zuschlagen, um das Gesamtgewicht des Lithiums errechnen zu können. Da in dem Erfordernis eines derartigen Zuschlags eine Fehlerquelle liegt, prüften wir diese Angabe mit Lithiumlösungen von bekanntem Gehalt nach.

Das Lithium wurde als Carbonat (von Merck, reinst) eingewogen; die Ergebnisse enthält die Tabelle I (S. 82).

---

[1]) Bull. soc. chim. de Paris [3] **1**, 280 (1889); vergl. diese Ztschrft. **29**, 332 (1890).

Tabelle I.

Vers. Nr.	Vorgelegt Li_2CO_3 *g*	Entspricht Li *mg*	Volumen Filtrat *ccm*	Volumen Waschwasser *ccm*	Auswage *g*	Zuschlag *g*	Insgesamt LiF *g*	Insgesamt Li *mg*	Fehler %
1	0,2465	46,7	50	120	0,1524	0,0476	0,2000	53,5	+ 14,5
	0,2465	46,7	50	120	0,1575	0,0476	0,2051	54,9	+ 17,5
2	0,4931	93,5	50	100	0,3327	0,0420	0,3747	100,2	+ 7,2
	0,4931	93,5	50	100	0,3330	0,0420	0,3750	100,3	+ 7,3
3	0,4931	93,5	75	105	0,3138	0,0504	0,3642	97,4	+ 4,2
	0,4931	93,5	75	97	0,3178	0,0482	0,3660	97,9	+ 4,7
4	0,4931	93,5	100	114	0,2929	0,0599	0,3528	94,4	+ 1,0
	0,4931	93,5	100	120	0,2963	0,0616	0,3579	95,8	+ 2,5
	0,4931	93,5	100	128	0,2936	0,0638	0,3574	95,6	+ 2,2
5	0,2458	46,4	25	55	0,1647	0,0224	0,1871	50,1	+ 8,0
	0,2458	46,4	25	57	0,1657	0,0229	0,1886	50,5	+ 8,8
6	0,2458	46,4	75	40	0,1522	0,0323	0,1845	49,3	+ 6,3
	0,2458	46,4	75	35	0,1520	0,0308	0,1828	48,9	+ 5,4
7	0,2458	46,4	150	56	0,0742	0,0577	0,1319	35,3	— 24,0
	0,2458	46,4	150	58	0,0907	0,0582	0,1189	39,9	— 14,4
8	0,2458	46,4	25	61	0,1656	0,0241	0,1897	50,8	+ 9,5
	0,2458	46,4	25	55	0,1662	0,0224	0,1886	50,5	+ 8,8

Es ergibt sich aus der Tabelle I, daß mit wachsender Verdünnung weniger Lithium gefunden wird. Hingegen ist der Zuschlag, um den zum Ausgleich der Löslichkeit des Lithiumfluorids die Auswage erhöht wird, offenbar in den Fällen geringer Verdünnung zu groß gewesen. Besonders schlecht waren die Werte des Versuches 1, bei dem die Ausgangslösung noch Ammoniumphosphat und Ammoniumchlorid enthielt, die ja nach vorheriger Ausfällung des Magnesiums darin enthalten sein würden. Ob die Gegenwart dieser Stoffe (insbesondere von Ammoniumphosphat) die Fällung des Lithiums als Fluorid irgendwie beeinflußt, sollte eine weitere Versuchsreihe klären. Schon aus der Versuchsreihe I ging allerdings hervor, daß die Bestimmung des Lithiums als Fluorid sehr ungenau ist, weil das Lithiumfluorid weniger löslich ist, als man bisher angenommen hat.

b) Fällung des Lithiums als Fluorid nach vorheriger Abtrennung des Magnesiums mittels Ammoniumphosphats und Ammoniumchlorids.

Es wurden je 50 *ccm* einer Magnesiumchloridlösung und einer Lithiumchloridlösung von bekanntem Gehalt vereinigt; das Magnesium

wurde in bekannter Weise als Magnesium-Ammonium-Phosphat ausgefällt und nach Stehenlassen über Nacht abfiltriert. Die Lösung wurde dann in der oben beschriebenen Weise mit Ammoniumfluorid gefällt. Die Ergebnisse enthält die Tabelle II.

Tabelle II.

Versuch Nr.	9		10		11	
	Mg	Li	Mg	Li	Mg	Li
mg	222	93,2	222	93,2	222	93,2
Filtrat *ccm*	—	100	—	100	—	100
Waschwasser	—	76	—	70	—	95
Auswage in *g* $Mg_2P_2O_7$.	1,0169	—	1,0186	—	1,0238	—
LiF.	—	0,3258	—	0,3274	—	0,3226
Zuschlag für Waschwasser	—	0,0498	—	0,0476	—	0,0546
LiF insgesamt		0,3756		0,3750		0,3772
Metall *mg*	222	100,4	222,5	100,2	223,5	100,9
Fehler %	± 0	+7,8	+0,22	+7,5	+0,68	+8,3

Während das Magnesium mit großer Genauigkeit ermittelt worden ist (lediglich Wert 11 fällt etwas zu hoch aus, und zwar wahrscheinlich deswegen, weil hier der Niederschlag etwas flockig war und offenbar etwas Lithium mitgerissen hatte), ist der Lithiumwert wiederum in allen Fällen zu hoch, bei Versuch 11 sogar am höchsten, obgleich hier etwas Lithium sich beim Magnesium befand. Hier war aber auch der Zuschlag am größten, weil sich mehr Waschwasser ergeben hatte; daraus geht hervor, daß der Zuschlag von 2 *mg* LiF je 7 *ccm* Filtrat + Waschwasser zu hoch ist. Aus unseren Werten ergibt sich als Löslichkeit des Lithiumfluorids in ammoniakalischem Wasser etwa 2 *mg*/10 *ccm* (statt 2 *mg*/7 *ccm*). Rechnet man die erhaltenen Werte mit dieser Zahl um, so werden die Fehler kleiner. Es ergeben sich beispielsweise folgende Auswagen:

Versuch Nr.	Auswage (mit Zuschl.) *g*	Gegenüber Soll *g*	Demnach Fehler %
1	0,1864	0,1746	+ 6,8
2	0,3627	0,3495	+ 3,8
3	0,3498	0,3495	+ 0,1
4	0,3358	0,3495	— 6,8
5	0,1805	0,1734	+ 4,1

Auch diese Fehler sind noch zu groß; besonders wird das Verfahren unbrauchbar, wenn es sich um die Bestimmung geringer Mengen von

Lithium neben viel Magnesium handelt, weil man dann die vom Magnesium befreite Lösung wegen des hohen Gehaltes an Ammonsalzen nicht so weit eindampfen kann, daß die Konzentration an Lithium für die Fällung des größten Anteils als Fluorid ausreicht. So ergab die Untersuchung eines Stückes Magnesium-Metall einen Gehalt von 93,45%, bezw. 93,40% Mg. Aus den Filtraten der beiden Niederschläge wurden ausgefällt . . . . . 0,0642 *g*, bezw. 0,0480 *g* LiF;
Zuschlag für Filtrat + Waschwasser . . . . 0,0126 *g*, bezw. 0,0224 *g* LiF;
insgesamt . . 0,0768 *g*, bezw. 0,0704 *g* LiF;
woraus sich unter Berücksichtigung der Einwage ein Gehalt des Metalles an Li von 5,71% bezw. 4,64% errechnet. Während der erste Wert angenähert richtig sein dürfte, ist der zweite relativ um 20% zu niedrig, was nicht erstaunlich ist, wenn man bedenkt, daß der Zuschlag etwa $^1/_3$ der Auswage ausmacht (vergl. Versuch 7, Tabelle I, S. 82).

c) Die Fällung des Lithiums als Phosphat.

Wir prüften deshalb ein weiteres Verfahren der Lithiumbestimmung, und zwar die Fällung als Phosphat. Die Lösung enthielt bei unseren Arbeiten stets Phosphat-Anion von der Magnesiumbestimmung her; man brauchte also nur nach der von O. Brunck[1]) angegebenen Arbeitsvorschrift weiter zu behandeln, die allerdings etwas langwierig ist. Die Ergebnisse zeigt die

Tabelle III.

Versuch Nr.	Vorgelegt Li_2CO_3 entspr. Li *g*	*mg*	Auswage *g*	Entsprechend Li *mg*	Fehler %
12	0,5032	95,2	0,6234	112,0	+ 17,85
	0,5032	95,2	0,6280	112,8	+ 18,5
13	0,1034	19,5	0,1057	19,0	— 2,5
14	0,0429	8,12	0,0409	7,35	— 9,2

Auch bei diesem Verfahren sind die Fehler recht beträchtlich; die Werte liegen bei großen Auswagen zu hoch, bei kleinen zu tief. Die Fehler dürften in dem Verfahren selbst begründet sein; denn man kann die Löslichkeit des Lithiumphophates in ammoniakalischem Wasser nur dadurch herabsetzen, daß Natriumphosphat zugegen ist, das aber wiederum leicht von dem Lithiumphosphat, besonders wenn viel ausgefällt wird, festgehalten wird. Die derart bedingten Fehler sollen sich nach den Angaben des Schrifttums gegenseitig ausgleichen, aber offenbar

[1]) Quantitative Analyse (1936).

nur dann ausreichend, wenn sich die Auswage in bestimmten Grenzen hält. Da sich diese Bedingung bei technischen Versuchen kaum einhalten läßt, war auch dieses Verfahren für unsere Zwecke ungeeignet.

d) Die Fällung des Lithiums mit Zink-Uranyl-Acetat.

Nach einem Vorschlag von Christina C. Miller und Florence Traves[1]) versuchten wir, das Lithium als Li-Zn-UO_2-Acetat auszufällen; da nach der gegebenen Arbeitsvorschrift die Lösung sehr konzentriert sein muß, prüften wir das Verfahren in Gegenwart von Magnesium, um die vorherige Beseitigung des Magnesiums vermeiden zu können. Die Tabelle IV zeigt, daß dies nicht möglich ist, da Magnesium (ebenso wie übrigens Calcium) bei der Fällung stört. Die vorhergehende Ausfällung des Magnesiums macht jedoch die Lösung für das genannte Verfahren ungeeignet.

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Vorgelegt Li *mg*	Mg an- oder abwesend	Auswage *g*	Entsprechend Li *mg*	Fehler %
15 a	4,78	abwesend	0,9233	4,16	— 15,7
b	4,78	„ „	1,0463	4,72	— 1,4
c	4,78	anwesend	0,6043	2,72	— 43,2
d	4,78	abwesend	0,9686	4,36	— 8,8
e	4,78	„ „	1,1383	5,12	+ 6,8
f	4,78	anwesend	0,4120	1,85	— 61,3

Als Faktor für die Berechnung des Lithiums wurde 0,0045 genommen auf Grund der in der genannten Abhandlung angeführten Formel des Tripelsalzes. Sowohl bei Abwesenheit wie bei Anwesenheit von Magnesium stimmen die gefundenen Werte nicht mit den berechneten überein; jedoch sind bei Anwesenheit von Magnesium die Abweichungen so groß, daß der Grund in dieser Anwesenheit zu suchen ist. Deshalb untersuchten wir einige der Niederschläge auf den Gehalt an Uran, Zink, Lithium und Magnesium und stellten fest, daß Magnesium in den Komplex eingebaut war, und zwar in wechselnder Menge; dieser enthielt einmal 1,60%, das andere Mal 0,65% Mg. Und mit dem Magnesiumgehalt schwankte auch der Lithiumgehalt. Da Christina C. Miller und Florence Traves angeben, daß die Gegenwart von Calcium die Bestimmung von Lithium mit Zink-Uranyl-Acetat erheblich stört, ist es durchaus verständlich, daß auch Magnesium in gleicher Weise störend wirkt. Wir haben deshalb nach diesen wenigen orientierenden Versuchen darauf verzichtet, das Verfahren weiter zu prüfen.

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1936, S. 1395; vergl. diese Ztschrft. **109**, 273 (1937).

II. Neues Verfahren zur analytischen Bestimmung des Lithiums als Lithium-Aluminat.

Es ergab sich mithin die Notwendigkeit, ein neues Verfahren zur Bestimmung des Lithiums auszuarbeiten; dieses mußte folgende Bedingungen erfüllen: Der das Lithium enthaltende Niederschlag mußte ein so geringes Löslichkeitsprodukt haben, daß auch aus einem Volumen von etwa 250—300 *ccm* das Lithium quantitativ erfaßt werden konnte, so daß die vorherige Abtrennung des Magnesiums möglich war; andere Alkalien durften die Bestimmung nicht stören; die Bestimmung mußte einigermaßen schnell auszuführen sein und unter Bedingungen, die sich auch in betriebsmäßigen Verhältnissen bequem einhalten lassen.

Auf der Suche nach einer in Wasser fast unlöslichen Lithiumverbindung, die sich zur Ausfällung eignete, stießen wir auf das Lithium-Aluminat, dessen Löslichkeit im Landolt-Börnstein zu 8.10^{-3} *g/l* angegeben ist. J. T. Dobbins und J. P. Sanders[1]) beschreiben ein Verfahren, wonach Aluminium als Lithium-Aluminat bestimmt wird, und geben die Zusammensetzung des Niederschlags an mit

$$LiH(AlO_2)_2.5\,H_2O,$$

der zu $2\,Li_2O.5\,Al_2O_3$ verglüht wird. Danach enthält der Niederschlag nur 4,88% Li, so daß davon nur $1{,}6.10^{-4}$ *g/l* bei 25° löslich sein würden. (Vom Lithiumfluorid sind 2.10^{-1} *g/l* bei 25° löslich, was auf Lithium berechnet 5.10^{-2} *g/l* ausmacht, also etwa das 300fache.) Der Umrechnungsfaktor wird sehr niedrig, was die Genauigkeit noch erhöht. — Das von den genannten Forschern angegebene Verfahren war natürlich nicht ohne weiteres auf die Bestimmung von Lithium übertragbar; denn sie fällen das Aluminium mit einem Überschuß an Lithiumlösung und Ammoniak, wobei der Lithiumüberschuß gelöst bleibt. Würde man umgekehrt eine saure Lithiumlösung mit einer Aluminiumlösung (es ist das Nitrat vorgeschrieben) im Überschuß versetzen und anschließend mit Ammoniak fällen, so würde das restliche Aluminium als Hydroxyd mit ausfallen und damit wäre nichts gewonnen.

Wir stellten deshalb eine Lösung von Natrium-Aluminat her durch Lösen von Aluminiumgrieß in Natronlauge und prüften deren Reaktion gegen Lithiumchloridlösungen; es fiel ein grobflockiger, sich gut absetzender und gut filtrierbarer Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Hilfe der Flammenfärbung auf Lithium geprüft wurde und sich als lithiumhaltig erwies, während das Fitrat frei von Lithium war. Daraufhin galt es, die genauen Bedingungen festzustellen. Zuerst wurden Lithiumlösungen von bekanntem Gehalt mit der wie oben hergestellten Natrium-Aluminat-Lösung gefällt, und zwar bei Zimmertemperatur und in der Wärme. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle V (S. 87).

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 178 (1932); vergl. diese Ztschrft. **90**, 46 (1932).

Tabelle V.

Versuch Nr.	Vorgelegt Li *mg*	Fällung kalt oder warm	Auswage	Entsprechend Li *mg*	Fehler %
16	9,6	kalt	0,1946	9,5	— 1,0
17	9,6	kalt	0,1676	8,2	— 14,6
18	16,45	kalt	0,3294	16,1	— 2,1
19	8,22	warm	0,1925	9,41	+ 14,5
20	8,22	warm	0,2089	10,2	+ 24,1
21	8,22	kalt	0,1872	9,16	+ 11,5

Wenn auch die ersten Versuche recht wenig übereinstimmende Werte ergaben, so zeigte sich doch, daß das Erwärmen die Ergebnisse verschlechterte, weil offenbar dann Aluminiumhydroxyd mit ausfiel. Bei Versuch 21 war die Fällung bereits zu stark gealtert, so daß das Lithium-Aluminat als Keim für die Abscheidung von Aluminiumhydroxyd (auch in der Kälte) wirkte. Noch mehr zeigte sich diese Erscheinung bei weiteren Versuchen, die hier nicht aufgeführt sind. Man muß offenbar frisch bereitete Aluminatlösungen verwenden, die auch besser definiert sind, wenn man von einem Aluminiumsalz ausgeht. Wir versetzten deshalb bei den nächsten Versuchen die Lithiumlösung zunächst mit der Lösung einer genügenden Menge Aluminiumsalz (Nitrat, Chlorid oder Alaun) und anschließend mit so viel Natronlauge, daß der Aluminiumhydroxydniederschlag sich wieder löste. Die Schwierigkeiten bestanden nun darin, diesen Endpunkt genau zu erkennen. Zwar konnte man beim Rühren der Lösung deutlich spüren, daß der zunächst dicke, breiartige Niederschlag dünner wurde, und auch mit dem Auge ließ sich dies beobachten; aber aus dem Gewicht des geglühten Niederschlags, das in einigen Fällen mehr als 200% des errechneten Gewichts ausmachte, ging hervor, daß man sich auf das Gefühl nicht verlassen konnte. Es gelang auch nicht, den Umschlagspunkt mit Hilfe von Indikatoren zu erkennen, da die gebräuchlichen Indikatoren bereits umschlugen, bevor alles Aluminiumhydroxyd gelöst war. Bei weiteren Versuchen wurde aus Kali-Alaun eine Aluminatlösung vorher bereitet, ohne Alkaliüberschuß, und es zeigte sich, daß derartige Lösungen einen sehr hohen p_H-Wert hatten, so daß selbst Indikatoren wie Alizaringelb und Nitramin, die in stark alkalischem Gebiet umschlagen, zur Kennzeichnung des Endpunktes nicht ausreichten. Allerdings wurden die Werte bei der Verwendung von fertig bereiteten Aluminatlösungen und Nitramin als Indikator besser; die Fehler bewegten sich um 5%. Es war nun aber nicht möglich, auf eine genaue Begrenzung des Alkaligehaltes bei der Fällung zu verzichten, weil die Vorversuche bereits ergeben hatten, daß das Lithium-Aluminat

bei zu großer Alkalität nicht ausfällt. Hat es sich allerdings einmal gebildet, so bleibt es beim Behandeln mit Natronlauge ungelöst; hingegen läßt sich das etwa mitausgefallene Aluminiumhydroxyd mit Natronlauge nicht oder doch nur unvollständig herauswaschen.

Um demnach einerseits das Lithium vollständig auszufällen, andererseits das Mitfallen von Aluminiumhydroxyd zu verhindern, muß man in einem eng begrenzten p_H-Bereich arbeiten, den es zunächst festzulegen galt. Kalt gesättigte Kali-Alaun-Lösung wurde mit konz. Natronlauge unter Kühlung und dauerndem Umrühren so lange versetzt, bis sie wieder völlig klar geworden war. Der p_H-Wert wurde ermittelt aus der Spannung der Antimonelektrode gegen die Kalomelelektrode, die gemessen wurde mittels Kompensation gegen die Spannung eines Akkumulators nach der bekannten Schaltung; gefunden wurde ein p_H-Wert von 12,6.

Nun ist ja der p_H-Wert einer Lösung abhängig von der Verdünnung. Da die zu fällende Lithiumlösung die Fällungslösung verdünnt, war zu prüfen, ob bei dem sich dann einstellenden niedrigeren p_H-Wert das Aluminiumhydroxyd noch löslich bleibt. Es wurden deshalb Natrium-Aluminat-Lösungen verschiedener Konzentration (aus Aluminiumsulfat und Natronlauge) hergestellt und ihr p_H-Wert elektrometrisch gemessen. Das Ergebnis enthält die Tabelle VI.

Tabelle VI.

Konzentration Al *g/l*	Spannung mV	p_H	Konzentration Al *g/l*	Spannung mV	p_H
15,63	815	14,10	2,605	718	12,42
7,815	786	13,60	1,954	714	12,35
5,21	758	13,12	1,303	705	12,20
3,908	736	12,72	0,977	702	12,13

Um auf jeden Fall das Mitfallen oder nachherige Ausfallen von Aluminiumhydroxyd zu verhindern, arbeiteten wir so, daß nach dem Zusatz der Natrium-Aluminat-Lösung zu der Lithiumlösung, die stets sauer war ($p_H = 2-3$), durch Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge der ursprüngliche p_H-Wert der Aluminatlösung wieder eingestellt wurde. Der Einfluß des Säuregrades der Li-Lösung wurde zum Schluß geprüft. Wichtiger erschien es zunächst, die zulässige Verdünnung der Lösung festzulegen, da man wegen der geringen Löslichkeit von Kali-Alaun und der großen, zur Fällung erforderlichen Aluminiummenge (theoretisch das 10fache des Li-Gewichtes) sehr viel Fällungslösung benötigt, auch wenn man mit gesättigten Lösungen arbeitet.

Tabelle VII.

Versuch Nr.	Vorgelegt Li *mg*	Enthalten in *ccm*	Gefällt mit Al-Lösung *ccm*	Endverdünnung *g/l* Li	Endverdünnung *l*/Mol Li	Auswage Li-Aluminat *g*	Auswage entsprechend Li *mg*	Fehler in % der vorgelegten Menge Li	Fehler Li *mg/l* (Endverdünnung)	Löslichkeit *g/l* Aluminat
22	4,89	50	25	0,065	100	0,0924	4,51	— 7,7	5,0	0,102
	24,45	50	50	0,245	28,5	0,4962	24,30	— 0,6	1,5	0,031
23	4,89	100	25	0,040	175	0,0902	4,40	— 9,9	3,9	0,082
	24,45	100	50	0,163	43	0,4913	24,00	— 1,8	2,8	0,057
24	4,89	150	25	0,028	250	0,0861	4,21	— 14,0	3,9	0,080
	24,45	200	50	0,098	71	0,4898	23,90	— 2,0	2,2	0,045
25	4,89	200	25	0,022	320	0,0669	3,26	— 33,3	7,2	0,147
	24,45	300	50	0,070	100	0,4261	20,8	— 14,9	10,5	0,215
26	9,78	100	30	0,075	93	0,1965	9,60	— 1,9	1,4	0,029
	24,45	200	80	0,087	80	0,4682	22,9	— 6,5	5,5	0,113
									im Mittel	0,090

In der nächsten Versuchsreihe fällten wir deshalb die gleiche Menge Lithium mit der gleichen Menge Fällungslösung und verdünnten die Lösung, nachdem sie auf den p_H-Wert von 12,6 eingestellt war, auf verschieden große Volumina. Die Ergebnisse enthält die Tabelle VII (S. 89).

Wir finden also die Löslichkeit des Lithium-Aluminates in Natronlauge (bei einem p_H-Wert = 12,6) zu 0,09 *g/l* = $1{,}75 \cdot 10^{-4}$ mol je Liter, während Landolt-Börnstein angibt (allerdings für die Verbindung $LiAlO_2$) $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter; es liegt also eine gute Übereinstimmung vor. Der Vergleich mit den Werten für das Lithiumfluorid bestätigt die wesentlich größere Genauigkeit des neuen Verfahrens.

Trotz der an sich geringen Löslichkeit des Lithium-Aluminates kann diese doch zu Fehlern führen, weil man, wie schon betont, sehr viel Aluminium zur völligen Erfassung des Lithiums benötigt. Die Löslichkeit des Natrium-Aluminates, bezw. des Kalium-Aluminates wiederum ist nicht allzu groß; einige Versuche sollten die Löslichkeitsverhältnisse dieses Systems und die Höchstkonzentration, die noch eine Fällung des Lithiums ermöglichte, klären.

Die Fällungslösungen stellten wir so her, daß wir eine gewogene Menge Kali- oder Natron-Alaun unter Erwärmen in Wasser lösten und die Lösung nach Abkühlen mit der berechneten Menge konz. Natronlauge versetzten; die Lösung wurde dann auf 1 *l* aufgefüllt. Wir verwendeten zu den folgenden Versuchen Lösungen mit etwa 2,5 *g*, 5 *g* und 7,5 *g/l* Aluminium. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Versuch Nr.	Vorgelegt Li *mg*	Gefällt mit Al-Lösung: Al *g/l*	p_H	*ccm*	Al *mg*	Ges.-Vol. *ccm*	Auswage *g*	Li *mg*	Fehler %
34 a	9,78	2,5	12,5	50	125	60	0,1522	7,44	— 23,9
b	24,45	2,5	12,5	125	313	150	0,4040	19,72	— 19,3
c	9,78	2,5	12,5	100	250	110	0,1787	8,73	— 10,6
35 a	24,45	2,5	12,5	125	313	150	0,4686	22,85	— 6,4
b	24,45	7,5	13,6	75	562	100	0,4978	24,30	— 0,6
c	24,45	7,5	13,6	75	562	100	0,5037	24,58	+ 0,5
36 a	19,18	5,0	13,0	75	373	100	0,3788	18,5	— 3,5
b	19,18	5,0	13,0	80	400	100	0,3955	19,3	+ 0,6
c	19,18	5,0	13,0	80	400	100	0,3904	19,05	— 0,7

Da die Konzentration bei allen Versuchen mehr als 0,10 *g/l* Lithium betrug, können die Minderergebnisse bei 34 sowie 35a und 36a nicht auf einer zu großen Verdünnung der Lösung beruhen, sondern sind offenbar darin begründet, daß zu wenig Fällungsreagens zugesetzt war.

Tabelle IX.

Versuch Nr.	Vorgelegt Li *mg*	p_H-Wert der Lösung	Volumen der Lösung	Volumen der + Waschwasser	Sonst. Bedingungen	Auswage *g*	Li *mg*	Fehler %
37	19,18	13,95	100	800		0,3212	15,7	— 18,2
38	19,18	13,95	100	900		0,3117	15,2	— 20,6
39	19,18	12,8	120	heiß gewaschen		0,7846	38,3	+ 99
40	19,18	12,8	120	heiß gefällt und gewaschen		0,8230	40,2	+ 110
41 a	19,18	nicht gemessen	90	kalt		0,4403	21,5	+ 12
b	19,18		110	„		0,4570	22,3	+ 16
c	19,18		140	„		0,4749	23,2	+ 21
42 a	19,18	13,1	100	dekantiert (kalt)		0,3940	19,25	+ 0,35
b	19,18	13,1	100	dekantiert (kalt), gewaschen, bis Phenolphthalein farblos		0,3874	18,9	— 1,5
43 a	19,18	13,1	100	kalt gefällt, heiß gewaschen		0,3703	18,1	— 5,6
b	19,18	13,1	100	heiß „ „ „ „		0,3209	15,7	— 18,2
c	19,18	13,1	100	„ „ „ „ „		0,3123	15,3	— 20,4
44 a	19,18	13,1	100	kalt		0,3882	19,0	— 0,9
b	19,18	13,1	100	„		0,3866	18,9	— 1,4
c	9,59	13,1	80	„		0,1955	9,56	— 0,3
45 a	19,18	5,0 auf 13,1 (vorher angesäuert)				0,4387	21,5	+ 12
b	19,18	5,0 „ 13,1 („ „)				0,4447	21,7	+ 13,2
c	19,18	13,1 aus alkalischer Lösung gefällt (durch Ansäuern)				0,3551	17,3	— 9,5
d	19,18	13,1 „ „ „ „ „ „				0,3438	16,8	— 12,4

Man muß demnach etwa 0,2 *g* Al auf 10 *mg* Lithium, d. h. das Doppelte des theoretisch Erforderlichen, zusetzen, um alles Lithium zu fassen.

Zu prüfen war jetzt noch der Einfluß, den ein höherer p_H-Wert des Fällungsmittels sowie ein vor der Fällung etwa vorhandener niedriger p_H-Wert (Säuregehalt) der Lithiumlösung ausüben. Ferner versuchten wir, das Auswaschen zu beschleunigen, indem der Niederschlag aufgekocht oder doch mit heißem Wasser dekantiert wurde; auch der Endpunkt des Auswaschens wurde genau festgelegt (Reaktion auf Alkalifreiheit mit Methylrot oder mit Phenolphthalein). Aus der großen Reihe von Versuchen sind einige, die das Wesentliche zeigen, in der Tabelle IX (S. 91) zusammengestellt.

Die Versuche zeigen, daß man nicht heiß fällen darf, wohl deswegen, weil sich dann das Natrium-Aluminat zum Teil zersetzt und etwas Aluminiumhydroxyd mit ausfällt; zudem sind die in der Hitze fallenden Niederschläge schleimig und schlecht filtrierbar und auswaschbar. Auch die kalt gefällten Niederschläge werden beim Dekantieren oder Auswaschen mit heißem Wasser schleimig; man gewinnt also damit nichts und verschlechtert nur die Ergebnisse. Man muß kalt auswaschen, bis eine Probe des Waschwassers Phenolphthalein nicht mehr rötet. Die Versuche 41 zeigen, daß man eine genaue Messung des p_H-Wertes nicht unterlassen darf. Der p_H-Wert liegt zwischen 12,5 und 13,1; er ist innerhalb dieser Grenzen abhängig von dem Aluminiumgehalt der Fällungslösung, muß jedoch nach dem Zusatz der Fällungslösung zu der Lithiumlösung auf denselben Wert gebracht werden, den die Fällungslösung selbst hat. Die Lithiumlösung selbst darf weder stark sauer, noch alkalisch sein; ihr p_H-Wert soll vor dem Zusatz des Aluminates zwischen 2 und 4 liegen. Während man den p_H-Wert der Lithiumlösung leicht mit Hilfe von Farbindikatoren einstellen kann, ist das für die Aluminatlösung nicht möglich, da es keinen Indikator gibt, der in einem derart alkalischen Gebiet umschlägt. Unsere anfänglichen Mißerfolge bei der Ausarbeitung dieses Verfahrens beruhten hauptsächlich auf unserem Bestreben, mit Farbindikatoren zu arbeiten. Man kann daher die elektrometrische Messung nicht vermeiden. Da ja jetzt wohl jedes Laboratorium für derartige Messungen eingerichtet ist und die Messung selbst ja sehr schnell geht, dürfte diese einzige Unbequemlichkeit des Verfahrens nicht allzu sehr gegen seine allgemeine Verwendung sprechen, zumal es im übrigen sehr schnell durchzuführen ist und infolge der sehr geringen Löslichkeit des Lithium-Aluminates eine Genauigkeit erreicht, wie sonst keines der Bestimmungsverfahren für Lithium.

III. Beschreibung des Verfahrens zur Lithiumbestimmung.

A. Fällungsmittel: 50 *g* Kali-Alaun werden unter Erwärmen in 900 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird abgekühlt und unter Umrühren

und Kühlen mit einer konz. Lösung von 20 *g* Natriumhydroxyd versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst hat. Nach längerem Stehen (über Nacht) filtriert man ab, stellt auf den p_H-Wert von 12,6 ein (meist liegt er in Grenzen von 12,5—13,1) und füllt auf 1 *l* auf.

B. Ausführung der Bestimmung: Die Lithiumlösung wird auf den p_H-Wert von etwa 3 gebracht und dann für je 10 *mg* Li mit 40 *ccm* des Fällungsmittels in der Kälte versetzt. Die Lösung wird dann mit einigen Tropfen n-Natronlauge erneut auf den p_H-Wert von 12,6 eingestellt und kann nach kurzer Zeit filtriert werden. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser dekantiert, aufs Filter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser Phenolphthalein nicht mehr rötet. Das Filter wird verascht und der Rückstand als $2\,Li_2O.5\,Al_2O_3$ gewogen. Der Faktor zur Umrechnung auf Lithium ist 0,0488. Die Beleganalysen sind in Tabelle X zusammengefaßt.

Tabelle X.

Versuch Nr.	Vorgelegt Li_2CO_3 *g*	Entsprechend Li *mg*	Auswage *g*	Entsprechend Li *mg*	Fehler %
42 a	0,1013	19,18	0,3940	19,25	+ 0,36
47	0,1013	19,18	0,3952	19,28	+ 0,52
48	0,1013	19,18	0,3881	18,98	— 1,04
49	0,0507	9,59	0,1950	9,53	— 0,63
44 c	0,0507	9,59	0,1955	9,55	— 0,42
50	0,1013	19,18	0,3913	19,10	— 0,42
				Mittlerer Fehler:	— 0,27

Hingewiesen sei noch darauf, daß die Unlöslichkeit des Lithium-Aluminates in Ammoniak eine Abänderung des Analysenganges bei Aluminiumlegierungen und sonstigen Aluminium enthaltenden Materialien bedingt, wenn Lithium zugegen sein kann. Es würde dann beim Zusatz von Ammoniak zur Lösung mit dem Aluminium zusammen Lithium als Aluminat ausfallen, den Aluminiumwert (wenn auch unwesentlich) erhöhen und selbst nicht mehr erfaßt werden. Man wird also fortan in solchen Fällen das Aluminium stets in essigsaurer Lösung als Phosphat ausfällen müssen.

Zusammenfassung.

I. Die bisher gebräuchlichen Verfahren zur analytischen Bestimmung des Lithiums wurden nachgeprüft in Hinsicht auf Bequemlichkeit der Ausführung und Fehlergrenzen. Es ergab sich, daß

a) der bei der Bestimmung als Fluorid zum Ausgleich der Löslichkeit von LiF erforderliche Zuschlag zu großen Fehlern

führt, wenn, wie es nach der vorhergehenden Abscheidung des Magnesiums als Phosphat der Fall ist, das Lithium in sehr verdünnter Lösung vorliegt;

b) die Bestimmung als Phosphat nur bei Auswagen zwischen 0,1 bis 0,2 *g* hinreichend genau ist, weil nur dann die Löslichkeit von Li_3PO_4 durch das mitfallende Natriumphosphat in richtigem Ausmaß ausgeglichen wird;

c) die Fällung des Lithiums mit Zink-Uranylacetat durch die Gegenwart von Magnesium derart beeinflußt wird, daß ganz falsche Werte entstehen.

II. Es wird ein neues Verfahren zur analytischen Bestimmung des Lithiums beschrieben, wonach das Lithium als Lithiumaluminat gefällt wird. Die genauen Bedingungen des Verfahrens werden herausgearbeitet; es wird besonders auf die Notwendigkeit hingewiesen, in der Kälte zu arbeiten und den p_H-Wert sowohl in der Fällungslösung als auch nach der Fällung zwischen 12,5 und 13,0 zu halten.

III. Durch Beleganalysen werden die Verfahren einander gegenübergestellt.

Eine Anzahl der angeführten Analysen fertigte der Laborant E. Göbert an, dessen exakter Arbeit wir hier gern gedenken.

Die Emissionsspektralanalyse als physikalisches Verfahren der analytischen Chemie[1]).

Von

A. Schleicher, Aachen.

[Eingegangen am 17. Juli 1937.]

Das Jubiläum, welches der Verein Deutscher Chemiker und mit ihm als eine seiner ältesten Fachgruppen die der analytischen Chemie feiert, umfaßt einen Zeitraum größter Fortschritte der Naturerkenntnis, welche auch für die Analyse von grundlegender Bedeutung sind. Betrachtete man zu Beginn dieses Zeitraumes die chemischen Elemente noch als die unzerlegbaren Einheiten, aus welchen sich die chemischen Verbindungen und weiterhin alle Stoffe schlechtweg aufbauten, so stehen wir heute vor dem Einblick in das Innere des Atoms, in seinen Aufbau aus Kern und Elektronenhüllen, und erforschen die Vorgänge, die sich sowohl innerhalb des ersteren als auch der letzteren abspielen.

Es ist somit nicht erstaunlich, daß diese Vertiefung der Kenntnisse von physikalischen Eigenschaften der chemischen Elemente mit ihrer

[1]) Vortrag, gehalten am 9. Juli 1937 in der Sitzung der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker.

durchaus positiven Definition die rein negative, ursprünglich chemische verdrängte und daß neben der alten, rein chemischen Analyse in immer steigendem Maße physikalisch-analytische Methoden entwickelt worden sind, die an die Vorgänge im Inneren des Atoms anknüpfen, so auch die Emissionsspektralanalyse und die Röntgenspektroskopie. Ja, man gewinnt bei der Schnelligkeit, mit welcher diese Methoden arbeiten, und bei ihrem Vermögen, kleinste Mengen zu erfassen, den Eindruck, als ob hier Verfahren entwickelt worden seien, welche in der Lage sind, die alten chemischen Verfahren glatt zu verdrängen. Es wäre aber töricht, die bisherigen Methoden ohne weiteres aus dem Grund über Bord zu werfen, weil sie langsamer arbeiten, vielmehr ist es im Interesse der analytischen Belange an der Zeit, neben den Unterschieden beider Verfahren auch das Gemeinsame und Grundlegende im Auge zu behalten. Hierzu zunächst einige allgemeine Ausführungen über die analytischen Verfahren und die Analyse überhaupt.

Die letzten Jahre und Jahrzehnte des verflossenen Halbjahrhunderts haben uns bei der Erforschung der Erdrinde durch die Arbeiten von Ida und Walther Noddack zu der Erkenntnis gebracht, daß die Auffindung neuer Elemente, die in den Lücken des periodischen Systems zu erwarten sind, nur durch ganz systematische, mit den empfindlichsten Nachweismitteln und starken Anreicherungen arbeitende Verfahren möglich ist. Gleichzeitig haben diese Forschungsarbeiten gezeigt, daß sich auf dem eingeschlagenen Wege mit größter Wahrscheinlichkeit alle Elemente nicht nur in allen Mineralien werden nachweisen lassen, sondern wohl auch in allen Stoffen, welche irgendwie natürlich oder künstlich aus den Aufbaustoffen der Erdrinde hervorgehen.

Somit steht die analytische Chemie nicht nur vor der Suche nach einzelnen Elementen, sondern vor der Aufgabe, alle Stoffe, die ihr vorliegen, letzten Endes auf alle Elemente zu prüfen. Die Lösung dieser Aufgabe rückt jedoch den präparativen Charakter aller analytischen Arbeitsweisen mehr in den Vordergrund als dies bisher geschehen ist. Alles analytische Arbeiten, auch das rein qualitative, ist ein ausgesprochen präparatives, denn es handelt sich immer wieder um die Aufgabe, ein Element möglichst vollständig und in möglichst reiner, wenn auch nicht gerade elementarer Form zu isolieren.

Daraus ergibt sich eine ganz andere Beurteilung der Verfahren der analytischen Chemie. Wie bei jedem chemischen Präparat, so hat sich die Bewertung auch bei der Analyse auf die Ausbeute, d. h. auf die analytisch nutzbare Leistung, zu begründen und nicht auf irgendwelche theoretisch aus der Zusammensetzung errechenbaren Werte oder gar aus der Erreichung von 100% Gesamtergebnis. Die analytische Leistung ist, wie ich vor Jahresfrist gezeigt habe[1]), das Produkt aus der erfaßten Menge

[1]) Diese Ztschrft. **105**, 385 (1936).

des zu bestimmenden Elementes und dem Logarithmus seiner mit dem Vorgang verbundenen Anreicherung, also dem Konzentrationsgefälle.

Bei der Durchführung seiner Analysen ist der Chemiker gewohnt, die zu untersuchende Substanz zunächst irgendwie in Lösung zu bringen und aus dieser die Bestandteile wieder einzeln und nacheinander herauszuholen, während der Spektralanalytiker den zu untersuchenden Stoff dem analytischen Vorgang unmittelbar zuführt.

Bei dem Lösungsvorgang werden die einzelnen Bestandteile in Ionenform gebracht oder doch, falls sie bereits in Ionengittern vorliegen, auf einen größeren Raum verteilt; damit wird ihre Aktivität erhöht. Das Lösen erfolgt durch Einbringen in Wasser mit Hilfe starker Säuren und vor allen Dingen durch Anwendung starker Oxydationsmittel. Die erhaltenen Lösungen enthalten also die Atome in einem energiereicheren, aktiveren Zustand als vorher; dieser äußert sich vor allen Dingen auch in einer Erhöhung der Wertigkeit. Das Ganze besitzt eine gewisse Stabilität, da die Ionen in große Hüllen von Wassermolekülen gebettet sind und ihre Ladungen nicht mehr gegenseitig ausgleichen können. Erst durch Zufuhr von Ionen entgegengesetzter Ladung und größerer Affinität oder von freier elektrischer Energie findet ein Wiederausscheiden in neuer Form statt.

Prinzipiell nicht anders verfährt die Spektralanalyse. Im Gasraum einer Flamme oder im Luftraum des zwischen zwei Elektroden brennenden Bogens oder Funkens wird die zu untersuchende Substanz zur Verdampfung gebracht. Während sich aber die Änderungen der Ladungen beim chemischen Vorgang an der äußersten Elektronenschale abspielen, greift hier eine Energie hoher Intensität, aber geringer Kapazität durch Elektronenstoß in die Elektronenschalen ein. Das sogenannte angeregte Atom bildet sich vorwiegend im Bogen, das ionisierte im Funken.

Genau also wie in der zur Analyse vorbereiteten wäßrigen Lösung liegen die Elemente im Luftraum in einem energiereicheren Zustand vor, der hier aber äußerst instabil ist. Während sich dort die Rückkehr zum neutralen Atom oder zur neutralen Verbindung langsam und stufbar vollziehen läßt, erfolgt hier die Rückkehr äußerst schnell[1]). Somit bringt die als Licht ausstrahlende und dann spektral zerlegte Energie die vorhandenen Atome in der Gesamtheit ihrer verschiedenen Energiestufen als Bogen- und als Funkenlinien zur Kenntnis.

Die Spektralanalyse stand noch bis vor kurzem vor der Aufgabe, aus der Fülle der Linien diejenigen auszusuchen, welche die zur Identifizierung geeignetsten sind, während diese Aufgabe für den chemischen Nachweis bereits seit Generationen gelöst ist. Wir verfügen aber heute

[1]) A. Schleicher, diese Ztschrft. **109**, 161 (1937).

in den von Walther Gerlach und Else Riedl aufgestellten „Tabellen zur qualitativen Spektralanalyse" und in den Atlanten von F. Löwe und von A. Gatterer und J. Junkes über Nachschlagewerke, in welchen wir uns über die wichtigsten Analysenlinien ebenso schnell orientieren können wie etwa in den Lehrbüchern von R. Fresenius, W. Böttger, F. P. Treadwell, F. Feigl und vielen anderen mehr über die wichtigsten analytischen Reaktionen.

Während somit der chemische Vorgang auf den Unterschieden der Löslichkeit beruht, basiert der physikalische auf denjenigen der Flüchtigkeit, und während in dem wäßrigen Medium höhere Sauerstoffverbindungen, dann aber auch Komplexverbindungen mannigfacher Art mit den verschiedensten Wertigkeitsstufen beständig sind und somit zahllose Verbindungen der unbelebten und belebten Natur unterschieden werden können, bleibt der Umfang der im Bogen oder Funken nachweisbaren Elemente im wesentlichen auf die Metalle beschränkt. Die chemische Analyse hat sich ferner weiter entwickelt von dem Nachweis der Elemente zu dem der Pseudoelemente und zu den Fragen der Konstitution und Konfiguration zahlreicher, namentlich organischer Stoffe aus der belebten Natur.

Die spektrographische Aufnahme einer Substanz wandelt also das zeitliche Nacheinander der Reaktionen in ein räumliches Nebeneinander der Linien, verlagert aber gleichzeitig die Empfindlichkeit um einige Zehnerstufen der Konzentration tiefer. Trotzdem darf aus der Gleichzeitigkeit des Auftretens etwa der Metall-Linien einer Legierung nicht geschlossen werden, daß damit alle Metalle erfaßt sind, denn ebensogut wie in den Erzen lassen sich schließlich alle Elemente auch in den Metallen nachweisen. Es muß also stets angegeben werden, bis zu welcher Konzentrationsstufe der Nachweis durchgeführt wurde. Man kann also auch nicht ein Spektrum als eine Vollanalyse bezeichnen, denn diese erfordert erst recht quantitative Angaben.

Hier ist wieder das langsamere chemische Verfahren überlegen, da es durch die Anwendung von physikalischen, chemischen und elektrochemischen Anreicherungen die Nachweisbarkeit erheblich steigern kann. An einem Metallstück und einer Erzprobe lassen sich solche nicht ohne weiteres vornehmen.

Schließlich ist die Nachweisempfindlichkeit der Elemente untereinander sehr verschieden und vom angewendeten Verfahren abhängig, so daß von einer generellen Überlegenheit einer der beiden Methoden nicht gesprochen werden kann.

Der Hauptwert des spektralen Verfahrens liegt für den Analytiker in der schnellen Orientierung über die Anwesenheit von Elementen und in der Feststellung ihrer Anreicherung oder Verarmung im Laufe einer

Untersuchung. Weiterhin liegt er in der Möglichkeit, alle erfaßbaren Elemente nicht nur in einer, sondern zumeist in mehreren Linien auf der Photoplatte festzuhalten, und endlich in dem dokumentarischen Charakter des Bildes.

Die quantitative Bestimmung.

Gleiches und Unterschiedliches beider Vorgänge bedingen aber auch die Unterschiede in der quantitativen Aussage. Bei jeder chemischen quantitativen Analyse wird die gesuchte Konzentration in Gewichtsprozenten aus dem Verhältnis von Einwage zu Auswage angegeben, gleichviel ob am Ende des Verfahrens eine gravimetrische, volumetrische oder physikalische Messung steht. Bei der quantitativen Spektralanalyse wird die Konzentration aus den Schwärzungsintensitäten bestimmt, und zwar wird nach den von Walther Gerlach und von G. Scheibe und ihren Mitarbeitern entwickelten Verfahren die Intensität der Linie der Zusatzsubstanz zu einer geeigneten der Grundsubstanz in Beziehung gesetzt.

Die Problemstellung ist also hier eine ganz spezielle; es handelt sich vorwiegend um die Frage der Bestimmung kleiner Mengen von fremden Bestandteilen, Begleitstoffen, Verunreinigungen in an sich reinen Grundstoffen, also um die zusätzlichen Bestandteile einer an sich als rein angesehenen Grundsubstanz. Die Lösung der Frage erfolgt wiederum abweichend von der chemischen Behandlung. Diese beseitigt die Hauptmenge der Grundsubstanz und reichert dadurch die kleinen Bestandteile bis zu ihrer Erfaßbarkeit an. Spektrographisch wird die Intensität einer Linie der Grundsubstanz mit der einer konzentrationsempfindlichen des Zusatzes verglichen. Dabei kann man annehmen, daß die Intensität der ersteren auch bei relativ großen Änderungen des Gehaltes an Zusatz nicht merklich geändert wird. Dies ist auch das Prinzip anderer Verfahren, so des von H. Lundegårdh entwickelten Verfahrens der Leitlinien. Bei der Auswertung wird also nicht die Gesamtmenge der zur Emission gelangenden Energie gemessen, sondern nur ein kleiner Teil. Wenn aber das Mengenverhältnis der zur Emission gelangenden Atome im Funken das gleiche ist wie in der Legierung, so gibt das Schwärzungsverhältnis zweier geeigneter Linien auch jenes Mengenverhältnis wieder. Da aber Lichtintensitäten und photographische Schwärzungen nicht den absoluten Wert haben wie Gewichtsaussagen, muß das Verfahren auf Gewichtsmessungen Bezug nehmen, d. h. es wird zu einem typischen physikalischen Verfahren, so wie es uns aus der Analyse — vor allen Dingen der Colorimetrie — bekannt ist.

Es müssen somit auch alle Bedingungen eingehalten werden, welche für diese grundlegend sind. Dazu gehören in erster Linie entweder mathematisch formulierte Beziehungen zwischen der Konzentration und der Schwärzungsintensität oder jederzeit leicht graphisch aufstellbare.

Da nun erstere heute noch nicht ermittelt sind, reiht die praktische Spektralanalyse vorzugsweise die zu untersuchende Probe in solche bekannter Zusammensetzung ein.

Dies ist zuerst Walther Gerlach und E. Schweitzer in dem Verfahren der homologen Linienpaare und den weiterhin daraus entwickelten Verfahren der Universalmethoden gelungen. G. Scheibe und O. Schnettler haben dies Verfahren vor allen Dingen durch Heranziehung photometrischer Hilfsmittel erweitert und verfeinert, so daß sich heute die Intensitätsmessung auf die Schwärzungskurve der Photoplatte bezieht. In ihrem geradlinigen Teil entspricht die Differenz der Logarithmen der Schwärzung zweier Linien in erster Annäherung der Differenz der Logarithmen der zugehörigen Konzentrationen. Graphisch erscheint diese Beziehung also als eine Gerade, auf welcher die Werte der Standards liegen und aus welcher diejenigen der Probe zu entnehmen sind. Abb. 5 zeigt eine solche für die Bestimmung von Arsen in Antimon, welche in gemeinsamer Arbeit mit der Leitung des Laboratoriums der Gottfr. Hagen A.G., Köln, aufgestellt worden ist.

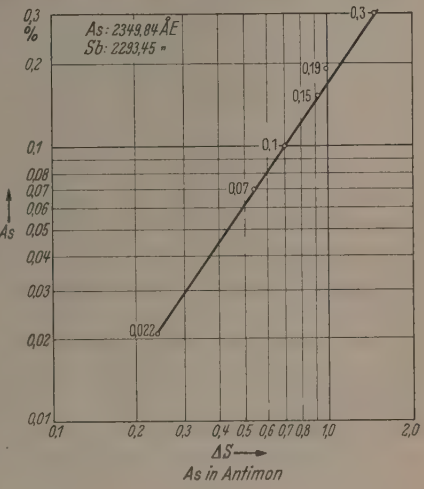


Abb. 5.

Mit anderen physikalischen Verfahren der analytischen Chemie verglichen, sind die das Ergebnis beeinflussenden Faktoren hier weit zahlreicher. Walther Gerlach hat auf die physikalische Bedeutung und die analytische Nutzbarkeit der Linien hingewiesen, O. Feußner auf die elektrischen Entladungsbedingungen. Von G. Scheibe und A. Schöntag und von H. Kaiser ist die Größe der relativen Fehler der einzelnen Vorgänge, der Proben-, der Funken-, der Platten- und der Ausmeßfehler in zahlreichen statistischen Messungen an Bleilegierungen ermittelt worden. H. Kaiser hat insbesondere gezeigt, daß die Fehlerverteilung dem Gaußschen Gesetz gehorcht und somit die Genauigkeit der Messungen durch Angabe des mittleren Fehlers der Einzelmessung eindeutig beschrieben werden kann.

Wenn nun heute zwischen den chemisch und den physikalisch gefundenen Werten mehrfach Differenzen bestehen, so muß zunächst einmal auf folgendes hingewiesen werden. Auch die chemischen

Verfahren arbeiten nach genau festgelegten Vorschriften und unter peinlichster Innehaltung derselben. Ferner lassen sich Gewichtsbestimmungen und Abmessungen von Flüssigkeiten fast beliebig genau gestalten. Weiterhin sind die angewendeten Verfahren teils empirisch erprobt, teils aber auch durch eingehende physiko-chemische Studien kontrolliert, so daß für die große Mehrzahl aller Bestimmungen Methoden zur Anwendung gebracht werden können, bei denen sich die unvermeidlichen Fehler auf ein Minimum beschränken. Durch eingehende Aussprache und praktische Erprobung endlich seitens der Chemiker-Fachausschüsse der metallverarbeitenden Industrien sind Methoden aufgestellt worden, welche nicht nur bei verschiedenen Analytikern eines Laboratoriums, sondern auch verschiedener Laboratorien zufriedenstellende Übereinstimmung ergeben. Ebenso ist bei den wichtigsten Methoden durch systematisch-statistische Untersuchungen der Fehler der einzelnen Arbeitsvorgänge ermittelt und mathematisch formuliert worden.

Diese umfangreichen Arbeiten haben aber auch ein weiteres Moment ganz klar herausgestellt, nämlich die Bedeutung der Entnahme der Probe und die Homogenität des Probematerials. Bei der chemischen Analyse auf ganz kleine Mengen an Bestandteilen ist stets eine größere Substanzmenge zu verwenden, während der Substanzverbrauch im Funken ja minimal ist. Bei Bleiproben beträgt der Materialverbrauch für die chemische Bestimmung das 10^5—10^6fache der spektralen. Auf die Makroverhältnisse der chemischen Analyse übertragen, entspricht dies etwa der Rohprobenahme von 1 kg aus Hunderten von Tonnen, und zwar an einer Stelle der gesamten Stoffmenge. Die chemische Analyse gibt Mittelungswerte, die spektrale Lokalwerte[1]). Wenn also beide Methoden an ein- und derselben Substanz gleiche Werte liefern, so beweist das nur dann die Gleichwertigkeit beider, wenn eine ganz weitgehende Homogenität der Substanz vorhanden ist. Sind die Resultate ungleich, so ist damit noch nichts über den analytischen Wert eines von beiden gesagt. Ja, man könnte daran denken, aus der Übereinstimmung des chemischen und des physikalischen Befundes eine Aussage über die Homogenität zu gewinnen. Voraussetzung ist natürlich eine sorgfältige Prüfung aller Standards, und zwar nach dem zur Analyse selbst verwendeten Verfahren. Überhaupt ist die sorgfältige und peinliche Gleichhaltung von Prüfung und Analyse auch für das spektrale

[1]) Als Beispiel möchte ich folgenden Fall anführen: Die spektralanalytische Untersuchung einer Probe Blei ergab die Anwesenheit einer nicht unerheblichen Menge Eisen, weil ein Stück von der Oberfläche abgefunkt wurde, während durch die chemische Analyse, bei der eine große Durchschnittsprobe zur Untersuchung gelangte, der übliche geringe Eisengehalt ermittelt wurde. Ähnliche Beobachtungen kann man leicht auch an Bruchflächen von metallischen Probestücken machen.

Verfahren Grundbedingung. Dabei hat es vor dem chemischen den großen Vorteil, daß eine Messung sehr viel schneller wiederholt werden kann als die chemische Operation, und daß es somit hier leichter möglich ist, Durchschnittswerte zu gewinnen, so wie wir es aus der Colorimetrie gewohnt sind.

In allen Fällen, in denen für eine weitgehende Homogenität der Probe nicht eingetreten werden kann, wird man wohl zweckmäßig auf die Verwendung wäßriger Lösung zurückgreifen müssen, auch wenn man damit das Prinzip des unmittelbaren Einsatzes verlassen muß.

Diese sorgfältige Prüfung darf sich dabei nicht etwa auf die prozentuale beschränken, sondern muß sich auch auf die übrige qualitative und quantitative Zusammensetzung erstrecken. Sind in der Grundsubstanz noch weitere Elemente in größerer Menge vorhanden, so verschiebt sich das Intensitätsverhältnis und man erhält Relativwerte der Konzentration anstatt der gewünschten Absolutwerte. Es muß dann die Menge der weiteren Zusätze bekannt sein oder ebenfalls auf die Grundsubstanz bezogen werden, oder aber es muß auch bezüglich dieser übrigen Zusammensetzung zwischen Standard und Probe weitgehende Übereinstimmung bestehen.

Die bestehenden Schwierigkeiten drängen nun heute zu Bestrebungen, das Verfahren zu einem von der Untersuchung der Standards weitgehend unabhängigen zu machen. Einmal wird versucht, durch Aufstellen sogenannter spektroskopischer Skalen die chemische Analyse ganz zu umgehen oder doch nur ganz rohe Werte derselben heranzuziehen. Hierzu werden Beziehungen gesucht zwischen den Schwärzungsmessungen und irgendwelchen interessierenden technologischen Eigenschaften, wie der Bearbeitbarkeit oder der Korrosionsbeständigkeit eines Werkstückes. Einzelheiten über den Erfolg dieses Vorschlages liegen noch nicht vor.

Der zweite von K. Cruse[1]) empfohlene Weg sucht direkte Beziehungen zwischen Konzentration und Schwärzung nun in Form einer mathematisch formulierten Funktion. Diese Bemühungen führen zur Ermittelung des systematischen Fehlers, also zum Studium der Vorgänge im Funken, und hier kann wieder auf die chemischen Verfahren als Beispiele verwiesen werden.

Für die titrimetrischen Methoden haben N. Bjerrum und I. M. Kolthoff gezeigt, daß bei Gleichgewichtsreaktionen der sogenannte Titrierfehler durch die Löslichkeit bezw. durch den Ionenzerfall des Reaktionsproduktes bedingt wird. Es tritt ein dem Fällungsvorgang entgegen gerichteter auf. Auch beim Vorgang im Funken tritt eine Minderung der emittierten Energie durch den Dampf ein, welcher sich

[1]) Angew. Chem. 50, 397 (1937).

bei dem Emissionsvorgang selbst bildet. Sie ist dem Physiker als die Selbstumkehr der Linien bekannt. Bei der Verwendung solcher Linien wird also die zur analytischen Aussage zu messende Energie nicht restlos erfaßt.

Endlich fehlt zur wahren Beurteilung des energetischen Vorganges im Funken noch die Kenntnis des Einflusses weiterer Bestandteile, namentlich solcher, die in größerer Menge vorhanden sind. Hier besteht die Möglichkeit, daß ein angeregtes Atom seine Energie nicht oder doch nur vermindert ausstrahlt, sie vielmehr auf ein anderes überträgt. Auch diese Erscheinung, die Fremdanregung genannt wird, hat ihre Parallele bei den Reaktionen in wäßrigen Lösungen und ist dadurch bekannt, daß eine solche Reaktion in Gegenwart eines zweiten Teilnehmers für den ersten nicht ganz zu Ende läuft, jedenfalls nicht so weit, als wenn der zweite nicht zugegen wäre. Wir wissen, daß die Vollständigkeit nicht nur abhängig ist von den Reaktionskonstanten beider Vorgänge, sondern auch von dem Konzentrationsverhältnis der Teilnehmer zueinander. Es tritt also die Frage auf, ob und zwischen welchen Atomarten diese Fremdanregung eintritt und bei welchen Konzentrationsverhältnissen sie zur Geltung kommt.

Die Entscheidung über die Brauchbarkeit einer Linie wird dann nicht durch den Vergleich mit anderweitig gefundenen Werten erbracht, sondern nur durch den Vergleich zweier Linien miteinander. Es ist dann diejenige die bessere, welche das Maximum an analytisch nutzbarer Leistung zu messen gestattet.

In diesem Sinne handelt es sich also auch hier darum, eine möglichst große Ausbeute zu erreichen, und zwar eine solche der Energie im Gegensatz zur stofflichen chemischer Reaktionen.

Die polarographische Bestimmung des Molybdat- und Phosphat-Ions.

Von

Dr. F. A. Uhl.

Landwirtschaftlich-chemische Bundesversuchsanstalt Wien.

[Eingegangen am 29. Juni 1937.]

Als Folge einer anfänglichen Überschätzung der Anwendungsmöglichkeiten des Polarographen in der analytischen Chemie macht sich in der Literatur der letzten Zeit eine gewisse Zurückhaltung gegenüber dieser Methode geltend. Zum Teil mag diese jedoch auf mangelhafte Kenntnis der praktischen Schwierigkeiten und Fehlerquellen der Arbeitsweise zurückzuführen sein. Denn wer nicht gründliche Erfahrungen auf dem

Gebiet der praktischen Elektrochemie besitzt, wird nur zu leicht geneigt sein, der so komplizierten und umfangreichen rein elektrischen Apparatur eine viel größere Bedeutung beizulegen als der einfachen elektrolytischen „Zelle". Und doch liegt, ähnlich wie bei der p_H-Bestimmung, hier die eigentliche Schwierigkeit und die Quelle der meisten Fehler.

In allen Anleitungen zum Gebrauch des Polarographen sollte die außerordentliche Wichtigkeit der sorgfältigen Wahl und Prüfung der Capillare an die Spitze gestellt werden. Durch die Verwendung einer scheinbar einwandfreien Capillare, die dauernd die richtige Tropfenzahl und regelmäßige Kurven lieferte, aber trotzdem „schlecht" war, habe ich mehrere Monate Zeit und beinahe das ganze Zutrauen zu der Methode verloren. Es erscheint mir notwendig, daß die Capillare nicht nur am unteren Ende völlig glatt ist und die richtige Tropfenzahl sowie regelmäßige Kurven liefert, sondern daß man auch an mehreren aufeinanderfolgenden Tagen vollkommen übereinstimmende Proportionalitätskurven für ein geeignetes Probemetall, z. B. Cadmium, bei steigenden Konzentrationen erhält. Die Temperatur ist zu berücksichtigen. Ferner muß der Gummischlauch, wenn sich einmal Quecksilbersulfid daran festgesetzt hat, unbedingt entfernt werden, denn es führt keine Reinigungsmethode zum Ziel. Ich habe daher an das Quecksilber-Niveaugefäß eine lange Glasröhre angeschmolzen und verwende nur so viel Schlauch wie nötig ist, um einen Schraubenquetschhahn anbringen zu können. Allerdings muß bemerkt werden, daß ich auch mit den besten Capillaren bei den sichersten Bestimmungsmethoden, z. B. bei der Bestimmung von Zn und Cd, mitunter relative Fehler bis zu 4% erhielt, obwohl sonst in der Regel eine Übereinstimmung bis auf etwa 1—2% erreicht wurde. Bei der Wiederholung der Aufnahme solcher abweichender Proben wurde ausnahmslos wieder genau die gleiche Kurve erhalten; es handelt sich also nicht um ein ungleichmäßiges Arbeiten der Apparatur. Da aber bei der von mir angewendeten Herstellungsmethode der verschiedenen Konzentrationen (für jede Konzentration ein getrennter, geeichter 100 *ccm*-Kolben, genaueste Volumenmessung) Abmessungsfehler von 4% völlig ausgeschlossen waren, sind diese Abweichungen offenbar entweder auf irgendwelche unkontrollierbare capillare Einflüsse oder wahrscheinlicher auf kleine Abweichungen in der Aktivitätskurve zurückzuführen.

Daraus geht einerseits hervor, daß man auch solche etwas größeren Abweichungen mittels einer Eichkurve, die ja für jede neue Capillare ohnehin erforderlich ist, eliminieren kann; anderseits dürfte eine größere Genauigkeit als 2% bei der Mehrzahl der Bestimmungsmethoden nicht erreichbar sein, da die meisten Kurven nicht ideale Treppenform aufweisen und die Stufenhöhe oben und unten in der Regel höchstens auf einen halben Millimeter genau ermittelt werden kann, woraus sich bei 50 *mm* Stufenhöhe ein Fehler von 2% ergibt. Trotzdem wird eine solche

Genauigkeit für eine große Anzahl von praktischen Analysen völlig hinreichend sein. Ich bin indessen der Meinung, daß der Hauptvorteil der polarographischen Methode bei der indirekten Analyse liegt. Die außerordentliche Schnelligkeit, mit der man, besonders beim Handschreibegerät, das Resultat erhält, macht ja eine Wiederholung der Bestimmung zu keiner besonderen Angelegenheit, und es ist daher möglich, zur Erzielung eines ganz genauen Ergebnisses etwa folgendermaßen zu verfahren: Das zu ermittelnde Ion wird zunächst unmittelbar polarographisch bestimmt. Dann fällt man auf Grund des erhaltenen, etwas ungenauen Resultates mittels einer bekannten Menge eines polarographisch nicht wirksamen Fällungsmittels von bekanntem Titer den größten Teil des zu prüfenden Ions aus und macht jetzt eine polarographische Aufnahme der Rest-Ionen. Es ist auf diese Weise möglich, jeden beliebigen Grad von Genauigkeit zu erzielen, und man hat gleichzeitig die Sicherheit, daß mindestens der annähernde Wert des Untersuchungsergebnisses durch eine Doppelbestimmung gesichert ist.

Besonders einfach wird die polarographische Analyse, wenn sie zur Kontrolle eines auf anderem Wege erhaltenen Resultates dient, da man in diesem Falle die notwendige Menge des Fällungsmittels schon kennt. Ist das zu ermittelnde Ion polarographisch nicht bestimmbar, liegt aber für das Fällungsmittel eine solche Methode vor, so wird man den Überschuß des Fällungsmittels polarographisch bestimmen. Es liegt dann eine indirekte Analysenmethode vor, wie z. B. die Sulfatbestimmung mit Bleinitrat. Aus dieser Erkenntnis heraus ging ich an die Aufgabe, eine indirekte polarographische Bestimmung des Phosphat-Ions auszuarbeiten.

Ich habe zunächst alle in der Literatur angegebenen, angeblich quantitativen Fällungsmethoden für Phosphorsäure eingehend untersucht, um zu einem eigenen Urteil zu kommen. Das Ergebnis ist, daß bei kleinen Phosphat-Konzentrationen nur die Uran-Methode als halbwegs hinreichend quantitativ zu bezeichnen ist; sie versagt jedoch bei Gegenwart von Eisen. Die Wismutfällung und die übrigen Verfahren sind ganz unbrauchbar. Es bleibt nur die bewährte Molybdatmethode. Da wir heute wissen, daß der Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlag konstante Zusammensetzung besitzt und kein überschüssiges Molybdat okkludiert, war anzunehmen, daß man das Phosphat-Ion durch Bestimmung des Restmolybdäns in der zu bekanntem Volumen aufgefüllten und qualitativ filtrierten Flüssigkeit ermitteln kann. Diesbezügliche Versuche ergaben in der Tat, daß keine Störung durch Okklusion usw. zu befürchten ist.

Es handelte sich also um die polarographische Bestimmung des Molybdat-Ions bei Gegenwart großer Mengen von Nitrat-Ionen, Alkalien, Erdalkalien, Tonerde, Eisen, Mangan und Ammonium. Ich habe in der Literatur bis jetzt keine spezielle Arbeit über die polarographische

Bestimmung des Molybdäns gefunden, außer einem generellen Hinweis auf die Metalle Titan, Vanadium, Niobium, Molybdän, Wolfram und Uran in dem Buch von H. Hohn[1]). In der zugehörigen Literaturangabe aber wird Molybdän nicht angeführt. Es war mir leider nicht möglich, diese Originalliteratur in Wien zu erhalten; ich nehme aber an, daß eine spezielle Methode für Molybdän im Hinblick auf die Bestimmung des Phosphat-Ions noch nicht ausgearbeitet worden ist.

Meine ersten Versuche mit Ammoniummolybdat ergaben zunächst, daß man in neutraler und saurer Lösung zwischen etwa 0,6 Volt und 1,2 Volt eine deutliche Stufe erhält, während in stark alkalischer Lösung das Molybdän nicht reduziert wird. Leider erwies sich aber die Höhe der Stufe als außerordentlich abhängig von der Menge der zugesetzten Salpetersäure, und da eine genaue Neutralisation der Lösung bei Gegenwart von Eisen nicht möglich ist, konnte die Methode auch nicht auf konstante Salpetersäure-Konzentration aufgebaut werden. Für die anderen Mineralsäuren gilt das gleiche. Essigsäure ergab auffallenderweise mit steigender Säurekonzentration fallende Stufenhöhe. Hier war die Abhängigkeit von der Säurekonzentration zwar nur etwa halb so groß, aber für eine quantitative Methode noch immer zu beträchtlich. Citronensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure ergaben eine von Anfang an gleichmäßig ansteigende, überhaupt nicht verwendbare Kurve ohne Stufe. Oxalsäure lieferte eine durch eine Unzahl von steilen Wellenzügen völlig „zerrissene", unbrauchbare Kurve. Zusatz von Mannit oder Glycerin zur mineralsauren Lösung bewirkte „Verwaschung" der Kurven. Ich habe dann noch gegen 20 andere organische Präparate geprüft, die durchweg keine günstigen Resultate herbeiführten. Eine Mischung von Salpetersäure und Essigsäure wirkte in gleichem Sinne wie Salpetersäure allein.

Nach dem Verhalten der Salpetersäure, Essigsäure und Citronensäure konnte vermutet werden, daß vielleicht eine mittelstarke organische Säure mit geringer Möglichkeit zur Komplexbildung zum Ziele führen würde. Es zeigte sich nun in der Tat, daß freie Milchsäure nur äußerst geringen Einfluß auf die Stufenhöhe hatte, wenn eine bestimmte Mindestkonzentration überschritten war. Auf Grund dieser Beobachtung konnte jetzt die neue Methode ausgearbeitet werden.

Es wurde bei allen Versuchen in folgender Weise verfahren: Abgemessene Mengen von Ammoniummolybdatlösung wurden in einen geeichten 100 *ccm*-Kolben gebracht und mit bekannten Mengen verschiedener anderer Lösungen versetzt; dann wurde zur Marke aufgefüllt und polarographiert. Anfangs wurde der Sauerstoff durch Einleiten von Wasserstoff vertrieben; es stellte sich aber bald heraus, daß dies nicht nötig ist.

[1]) Chemische Analysen mit dem Polarographen (1937).

Die ersten Versuche wurden mit je 10 *ccm* einer Lösung von 15,13 *g* Ammoniummolybdat je Liter angestellt; außerdem wurden 10 *ccm* einer Lösung von 340 *g* Ammoniumnitrat je Liter in den Kolben gebracht und steigende Mengen verschiedener n-Säuren hinzugefügt.

Wurde die Salpetersäurekonzentration von 25 auf 50 *ccm* n-Säure je 100 *ccm* gesteigert, so stieg die auf volle Empfindlichkeit umgerechnete Stufenhöhe von 132 auf 194 *m*: für 8,5 bezw. 17 *ccm* n-Essigsäure fiel sie von 45 auf 37; für 8,5, bezw. 17 *ccm* n-Essigsäure und 50 *ccm* 2 n-Natriumacetatlösung fiel sie von 16 auf 14 *m*.

Wurde der letzterwähnte Versuch aber mit 10mal kleineren Essigsäurekonzentrationen bei gleicher Acetatmenge durchgeführt, so stieg die Stufe von 8,5 auf 11,4; bei 4,25 *ccm* n-Essigsäure betrug sie 14,1 *m*; es tritt also bei diesem Puffergemisch ein Maximum der Stufe auf. Kleine Salpetersäurekonzentrationen konnten wegen des Ausfallens von Molybdänsäure nicht untersucht werden.

10 *ccm* der Molybdatlösung mit 10 *ccm* Ammoniumnitratlösung und 1 *ccm* n-Milchsäurelösung ergaben eine Stufenhöhe von 19,3 *m*, mit 2,5 *ccm* Milchsäure betrug die Stufenhöhe: 13,4 *m*, mit 5 *ccm*: 13,4 *m*, mit 10 *ccm*: 13,2 *m*.

Die weiteren Versuche wurden mit einer Lösung von 12,363 *g* Ammoniummolybdat auf 1 *l*, entsprechend 10,00 *g* MoO_3 je Liter (laut Analyse) durchgeführt.

Es wurden nunmehr je 10 *ccm* Molybdatlösung mit 10 *ccm* Ammoniumnitratlösung, 10 *ccm* n-Kochsalzlösung und 3—50 *ccm* n-Milchsäurelösung auf 100 *ccm* aufgefüllt: von 3—7,5 *ccm* war die Stufe überall 11,7 *m*, bei 10—15 *ccm* Milchsäurelösung 10,8 *m*, bei 25 *ccm* 10,5 *m* hoch; der p_H-Wert dieser Lösungen betrug 2,34—2,21, 2,15—2,13 und 2,03.

Wurden 25 *ccm* einer n-Natriumlactatlösung zugegeben, so wurde die ganze Kurve nach dem Gebiet von 1,0—1,6 Volt verschoben und die Stufe war bei allen 1 *ccm* übersteigenden Milchsäurekonzentrationen stark „verwaschen".

Weitere Versuche ergaben, daß das Eisen weder in der ersten Reduktionsstufe ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot}$) noch in der zweiten ($Fe^{\cdot\cdot}/Fe$) störte, was ja auch zu erwarten war, da die entsprechenden Reduktionspotentiale bei etwa 0,1 und 1,27 Volt liegen.

Da die Neutralisation einer Ferri- oder Aluminium-Ionen enthaltenden mineralsauren Lösung bekanntlich schwer möglich ist, habe ich versucht, durch Komplexbildung diese Schwierigkeit zu überwinden. Hierfür kamen nur das Fluorid und Oxalat in Betracht. Das Eisenfluorid ist zwar farblos, dürfte aber in der immerhin schwach sauren Lösung durch die Ätzwirkung lästig fallen; auch war bei dieser Methode die Kurvenform teilweise etwas weniger günstig als beim Oxalat. Noch mehr war das beim Citrat der Fall; es blieb also zur Komplexbildung nur das Oxalat übrig,

das in der Tat allen Anforderungen entsprach. Zur Neutralisation der Lösung wurde eine 0,04%ige Lösung von Bromphenolblau (Umschlagspunkt beim p_H-Wert 4,1) verwendet. Es wurde dabei immer so verfahren, daß die anfangs saure Lösung bis zur deutlichen Violettfärbung mit Lauge versetzt und dann so lange tropfenweise verdünnte Salpetersäure (nicht Milchsäurelösung!) zugefügt wurde, bis der blauviolette Farbton in reines Grün (bei Gegenwart von wenig Eisen) oder von Rotviolett in gelbliches Grünbraun ohne rötlichen Stich (bei viel Eisen) umschlug. Der Umschlagspunkt ist für den Geübten bei eisenarmen Lösungen auf 2—4 Tropfen Normalsäure genau zu ermitteln, bei eisenreichen auf 5—8 Tropfen genau. Spezielle Versuche in dieser Hinsicht ergaben, daß auch bei den an Eisen und Molybdän reichsten Proben 1 *ccm* Normalsäure für jedes Auge einen sicheren Umschlag von Blaurötlich in Grünlichbraun bewirkte; mit 2 *ccm* bekommt man immer reine Grünfärbung und weiterer Säurezusatz ändert den Farbton nicht. Es wurde dann durch eine sehr große Zahl von Aufnahmen festgestellt, daß innerhalb des diesen Säurezusätzen entsprechenden p_H-Intervalles die Stufenhöhe bei gleichem Molybdängehalt konstant bleibt.

Weitere Versuchsserien ergaben, daß eine Verdoppelung der Ammoniumnitrat- oder Kochsalzkonzentration praktisch keinen Einfluß auf die Stufenhöhe besitzt; diese wird auch durch Erhöhung der Oxalatkonzentration nicht beeinflußt. Die Menge der zugesetzten Oxalat-Ionen muß genügen, um das ganze Eisen komplex in Lösung zu halten, sonst tritt ein scharfer Farbenumschlag nicht auf. Versuchsserien mit dem Puffergemisch Oxalat plus freie Oxalsäure ohne Milchsäure ergaben keine befriedigenden Resultate.

Es wurden dann Versuchsreihen unter Zusatz von 0—5 *ccm* einer „Fremd-Ionen-Lösung" auf 100 *ccm* durchgeführt. Diese Fremd-Ionen-Lösung enthielt 40 *g* Eisenchlorid (oder die äquivalente Menge Ferrinitrat), 148 *g* Aluminiumnitrat, 40 *g* Calciumchlorid, 128 *g* Magnesiumnitrat und 100 *ccm* n-Salpetersäure im Liter, war also je 2%ig an Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO und 0,1 n an Salpetersäure. Es wurden ferner jedesmal 25 *ccm* n-Oxalsäurelösung zugegeben, mit 2 n-Natronlauge und 2 n-Salpetersäure und Bromphenolblau in der geschilderten Weise neutralisiert, weiterhin mit 10 *ccm* 2 n-Milchsäurelösung versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Die Prüfung dieser Lösungen, die außerdem 10 *ccm* Ammoniumnitrat-Natriumchloridlösung enthielten, mit 0—25 *ccm* Molybdänlösung ergab, daß alle erwähnten Fremd-Ionen die Stufenhöhe nicht beeinflussen.

Die maximale Abweichung bei diesen Versuchsserien betrug 3%. Der untere Knick der Kurve lag bei 27—31 *mm* Abszisse, entsprechend 0,51—0,59 Volt; bei 0,8—1,1 Volt trat bei höheren Molybdänkonzentrationen ein Maximum auf, dem bei 1,0—1,3 Volt ein Minimum folgte.

Bei kleineren Molybdänkonzentrationen zeigte die Kurve normale Stufenform, bei den kleinsten Konzentrationen waren die Stufen leicht geneigt, aber noch gut bestimmbar.

In der Folge traten Schwankungen auf, die den Eindruck erweckten, als ob der Stufenwert der Lösung beim tagelangen Stehen mit dem Bodenquecksilber langsam abnähme; dann aber wurde ohne ersichtlichen Grund wieder der ursprüngliche oder ein noch höherer Wert erhalten. Auch sonst traten bei der Wiederholung der Versuchsreihe jetzt oft beträchtliche Schwankungen auf, die trotz sorgfältigster Konstanthaltung der Temperatur, Prüfung der Meßgefäße, der Apparatur und der Reagenzien nicht verschwanden. Dabei zeigten die Kurven meist regelmäßige Gestalt und waren bei der gleichen Lösung völlig identisch reproduzierbar; mit einer neuen Capillare wurden die Schwankungen noch größer. Sie hörten aber ganz auf, als eine ganz neue Tropfelektrode mit neuer Capillare, neuem Schlauch und neuem Quecksilber verwendet wurde. Ich erwähne dies nur, um zu zeigen, wie leicht man zu einem falschen Urteil über die Zuverlässigkeit der polarographischen Analyse kommen kann. In der falschen Annahme, daß die Ursache der Schwankungen doch in der Methode liegen müßte, vermutete ich, daß vielleicht die verwendete Salpetersäure oder das Ammoniumnitrat Spuren von Nitrit enthalte, das wegen seines Reduktionspotentiales bei 0,76 Volt die Analyse stören würde; es konnten aber Nitrit-Ionen analytisch nicht nachgewiesen werden. Versuche mit Zusatz von Harnstoff und von Wasserstoffsuperoxyd (Überschuß völlig entfernt) ergaben auch keine Änderung der Kurvenform oder Stufenhöhe; die Stufe wurde aber durch den Harnstoff „verwaschen". Zusätze von Chloraten, Bromaten, Jodaten ergaben, wie zu erwarten war, selbst eine Stufe; auch Brom und Jod führten zu keinem Ergebnis. Dann wurden Versuche unter Ausschluß des Nitrat-Ions, also mit Ammoniumchlorid, Salzsäure, Oxalat und Milchsäure durchgeführt; diese ergaben einen sehr undeutlichen Endpunkt der Kurve, und das Maximum war völlig verschwunden.

Ferner wurde eine umfangreiche Versuchsserie mit chlorfreien Lösungen durchgeführt. Diese ergaben eine starke Verschiebung der ganzen Kurve nach höheren Reduktionsspannungen; der steile Anstieg begann jetzt erst bei 0,8—0,9 Volt, das Maximum lag bei 0,9—1,1 Volt, das Minimum bei 1,1—1,3 Volt.

Da die Kurvenform bei den chloridfreien Lösungen eher ungünstiger war und hier überdies eine Kollision mit der zweiten Reduktionsstufe des Eisens nahe lag, wurde wieder zur chloridhaltigen Lösung zurückgekehrt.

Weitere Versuchsreihen erwiesen, daß auch die Menge des zugesetzten Indikators keine Rolle spielt. Lanthansalze sind auf die Kurve ganz ohne Einfluß sowohl in saurer, als auch in neutraler Lösung. Tylose unterdrückt die Stufen des Molybdäns schon in kleiner Kon-

zentration völlig; bei sehr geringen Mengen dieses Kolloids nimmt die Stufenhöhe stark ab, ohne daß aber ein vorhandenes Maximum verschwindet oder wesentlich vermindert wird. Gelatine bewirkt ganz allmählichen Anstieg zu dem gleichen Endwert des Stromes, unterdrückt aber jede Stufe. Gelatine und Tylose dürfen also nicht zugegen sein. Phosphorsäure bleibt in der Oxalat und Milchsäure enthaltenden Flüssigkeit in Lösung und beeinflußt die Höhe der Stufe nicht im mindesten. Da der Grad der Neutralisation immerhin, wenn auch nicht für die Höhe der Kurve, so doch für die Schärfe des unteren Knickes der Stufe von einigem Einfluß zu sein schien, wurden weitere Versuche mit Zusatz von 2 n-Natronlauge und 2 n-Salpetersäure nach der oben beschriebenen, möglichst genauen Neutralisation in der Weise durchgeführt, daß abgemessene, gleiche Mengen der neutralisierten Oxalatlösung mit 0—4 *ccm* 2 n-Natronlauge bezw. 0—5 *ccm* 2 n-Salpetersäure und dann mit 10 *ccm* 2 n-Milchsäure versetzt wurden.

Analoge Versuchsserien wurden unter Zusatz von „Fremd-Ionenlösung" durchgeführt.

Aus den Polarogrammen ergibt sich, daß 1 *ccm* Natronlauge bei 10 *ccm* Milchsäurelösung etwas, bei 5 *ccm* Milchsäurelösung schon sehr deutlich den Wert herabdrückt, während 4 *ccm* Natronlauge in beiden Fällen den Wert um etwa 30% erniedrigen. Das gleiche geschieht, wenn außerdem Eisen zugegen ist. Salpetersäurezusatz ergibt bei 0—3 *ccm* die gleiche Stufenhöhe; erst 5 *ccm* bewirken eine kleine Erhöhung. Es ist auffällig, daß die untere Ecke der Stufe mit steigendem Salpetersäurezusatz sich immer schärfer ausbildet, während Laugenzusatz das Gegenteil bewirkt; dies steht im Einklang mit der bereits früher erwähnten Feststellung, daß Lactatzusatz die Schärfe des unteren Kurvenknicks stark beeinträchtigt. Hieraus ergibt sich die Forderung, die Flüssigkeit nach der genauen Neutralisation durch Zusatz von 1—4 *ccm* n-Salpetersäure schwach oxalsauer zu machen und dann erst die 10 *ccm* 2 n-Milchsäurelösung zuzusetzen; 2 *ccm* Salpetersäure dürften am günstigsten sein.

Beim Übergang von der vor dem Milchsäurezusatz alkalischen (5 *ccm* 2 n-Natronlauge) Reaktion zur sauren (7 *ccm* 2 n-Salpetersäure) wandert der Anfang des Anstieges von 0,86 Volt zu 0,66 Volt bei einer chlorfreien Lösung. Es wurde dann noch der Ersatz des Natriumchlorids durch Lithiumchlorid und Kaliumchlorid geprüft; auf die Stufenhöhe hat keines der Salze einen Einfluß, für die Form der Kurve dürfte vielleicht Kaliumchlorid am günstigsten sein.

Um den unteren Knickpunkt zu verschärfen, konnte vielleicht ein geringer Kupfer- oder Wismutgehalt der Probe von Vorteil sein, da zu erwarten war, daß das auf das große Maximum des Kupfers folgende Minimum einen scharfen Anfangspunkt der Molybdänkurve bilden würde.

In der Tat war der Anfang des ersten Molybdänanstieges jetzt als Minimum scharf erkennbar, aber die Stufenwerte fielen mit steigender Molybdänkonzentration je Einheit der Molybdänmenge rapid ab, statt konstant zu bleiben; es war also auch diese Methode nicht verwendbar.

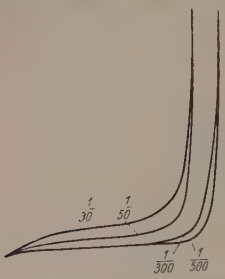


Abb. 6.

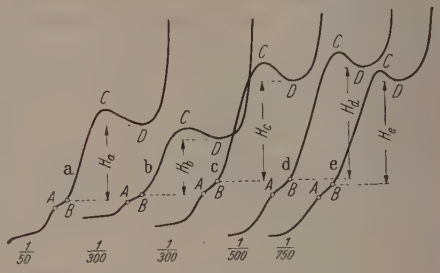


Abb. 7.

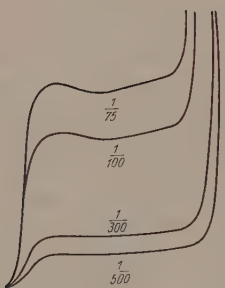


Abb. 8.

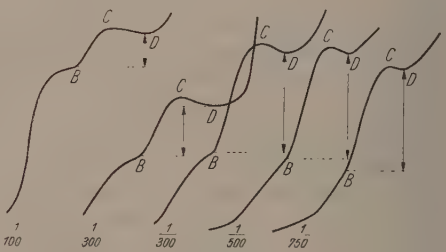


Abb. 9.

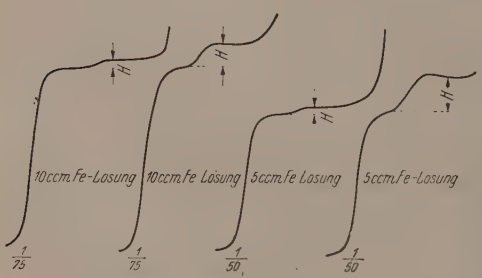


Abb. 10.

Da im Laufe dieser Arbeit über 500 polarographische Kurven aufgenommen wurden, mußte ich auf eine umfassende Beweisführung durch Abdruck der Kurven verzichten. Über die typische Gestalt der Kurven und ihre Änderung mit der Molybdänkonzentration geben indes die Abbildungen 6—12 hinreichend Auskunft. Die Abb. 6 und 7 zeigen die Polarogramme einer eisenfreien Lösung: 20 *ccm* Ammoniumnitrat-Natriumchlorid-Lösung wie früher angegeben und 10 *ccm* n-Oxalsäurelösung wurden mit 0, 1, 5, 10 und 20 *ccm* der erwähnten Ammoniummolybdatlösung gemischt, mit 2 n-Natronlauge neutralisiert, mit 10 *ccm*

2 n-Milchsäurelösung versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Abb. 6 zeigt die Kurven der molybdänfreien Lösung bei den nebenstehenden Polarographenempfindlichkeiten, Abb. 7 entspricht den Zusätzen von 1,2 (a), 5 (b), 10 (c), 20 (d) und 30 (e) *ccm* Molybdänlösung. Man sieht, daß in allen Fällen zwei Stufen auftreten; zuerst eine kleine, weniger steil ansteigende A B, die zwischen den Abszissenwerten 0,37 und etwa 0,55 liegt, und eine zweite bedeutend größere und steiler ansteigende, die sich unmittelbar daran anschließt. Diese hat ein Maximum C und später ein Minimum D. Bei den Konzentrationen, die 10 *ccm* überschreiten, ist der erste Knick (Punkt A), wie man sieht, schon schwer feststellbar, während der zweite Knick B, entsprechend dem Anfang der zweiten Stufe B C D, hier noch immer auf etwa 1—1,5 *mm* genau feststellbar ist; diese Erscheinung tritt bei eisenhaltigen Lösungen oft noch viel mehr hervor, da der steile Anstieg der ersten Reduktionsstufe des Eisens ganz allmählich in die erste Stufe des Molybdäns übergeht, während das bei dem zweiten Knick B nicht der Fall ist. Aus diesem Grund habe ich meiner Bestimmungsmethode nur die zweite Reduktionsstufe des Molybdäns von B bis D zugrunde gelegt. Wenn im Lauf der vorausgegangenen Erklärungen von „unterem Knick" „Anfang des steilen Anstieges", von „Stufe" usw. gesprochen worden ist, so ist immer der Punkt B, bezw. das Stück B C D gemeint; eine Ausnahme bildet nur die Bemerkung über den Kupferzusatz, wo unter „Beginn des ersten Anstieges" der Punkt A gemeint ist. Unter Stufenhöhe H ist immer die Ordinatendifferenz der Punkte B und D, also die Höhe des Minimums über dem Punkt B gemeint, falls nicht, wie bei geringen Konzentrationen, die Ordinaten der Punkte C und D identisch werden, also die Extremwerte überhaupt verschwinden. Abb. 8 zeigt den Verlauf der Kurve unter dem Einfluß eines Zusatzes von 5 *ccm* „Fremdionenlösung" ohne Molybdän bei verschiedenen Empfindlichkeiten,

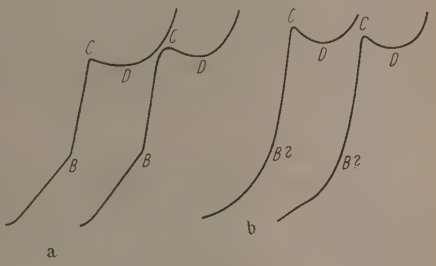


Abb. 11.

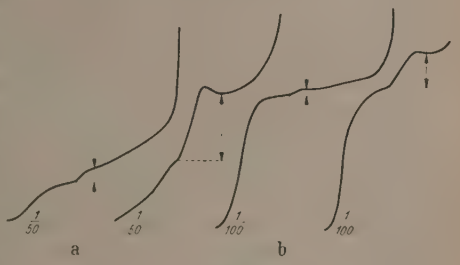


Abb. 12.

Abb. 9 (S. 110) gibt die Werte für einen Zusatz von 1, 5, 10, 20 und 30 *ccm* Molybdänlösung an. Man sieht hieraus, daß bei den zu großen Konzentrationen (über 10 *ccm* Mo-Lösung) die Feststellung der Kurvenhöhe unsicher wird; man soll also zu hohe Konzentrationen vermeiden, was durch passende Verdünnung der Lösung leicht möglich ist. Mit sehr guten Capillaren erhielt ich aber auch noch mit 20 *ccm* Molybdänlösung einen sehr scharfen Knick bei B. Abb. 10 (S. 110) zeigt, daß durch Zugabe von 10 *ccm* statt 5 *ccm* Fremd-Ionenlösung zu einer Lösung mit den Konzentrationen 0,1 *ccm* und 0,5 *ccm* Molybdänlösung je 100 *ccm* der Stufenwert nicht geändert wird und daß in diesem Falle kein Maximum zu bemerken ist.

Abb. 11 (S. 111) zeigt, wie von der gleichen Lösung je nach der Capillare eine gute (a) oder schlechte Kurve (b) erhalten wird. In Abb. 12 (S. 111) sind andere Aufnahmen für 0,1 und 0,5 *ccm* Molybdänlösung ohne Eisen (a) bei der Empfindlichkeit $\frac{1}{50}$ und mit Eisen (b) bei der Empfindlichkeit $\frac{1}{100}$ wiedergegeben.

Ich habe in allen Abbildungen der Deutlichkeit halber nicht die photographisch aufgenommenen Originalkurven, sondern die zeichnerisch daraus ermittelte Mittellinie der Wellenkurven zum Abdruck gebracht.

Die Genauigkeit der Methode ist ebenso groß wie die der meisten anderen polarographischen Methoden, sofern nicht zu hohe Konzentrationen verwendet werden und die Capillare sehr gut ist.

Bezüglich des elektrochemischen Vorganges wäre zu bemerken, daß hier der Transport der Molybdat-Anionen zur Kathode offenbar nicht durch ihre Verbindung mit mehrwertigen Kationen wie etwa beim Nitrat-Ion stattfindet. Denn die Reduktion erfolgt auch bei Abwesenheit von solchen mehrwertigen Ionen in dem gleichen Maße und ein Hinzufügen z. B. von Lanthanacetat hat auf die Stufenhöhe gar keinen Einfluß. Die sehr starke Abhängigkeit von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und die Tatsache, daß die Reaktion durch Tylose völlig verhindert wird, scheint dagegen auf eine Adsorption von Molybdat-Ionen oder Molekülen an Wasserstoff-Ionen hinzudeuten.

Ich gebe nun im folgenden eine Vorschrift für die polarographische Molybdänbestimmung und glaube, durch die bisherigen Erläuterungen jede ihrer Einzelheiten hinreichend begründet zu haben.

Voraussetzungen: Die Probe muß frei sein von Stoffen, die bei einer Spannung von 0,4—1,0 Volt an der Kathode reagieren, wie Zink-Ionen, Wasserstoffsuperoxyd, Nitrit-Ionen usw., ferner von Anionen schwacher Säuren, wie Essigsäure usw. und von Kolloiden wie Tylose, Gelatine u. dergl. Sie soll in einem Maximalvolumen von 50 *ccm* nicht mehr als 300 *mg* Fe_2O_3 und andere mit Oxalsäure reagierende Stoffe, gerechnet als Äquivalente Fe_2O_3, und nicht mehr als 100 *mg* MoO_3 oder 67 *mg* Mo enthalten.

Vorschrift für die Molybdatbestimmung.

(Die Zahlen entsprechen denen der nachfolgenden Tabelle der Lösungen.)

In einen 100 *ccm*-Kolben werden 10 *ccm* Oxalatlösung (2) zu der in den Kolben pipettierten salpetersauren Molybdatlösung gebracht, mit 15 Tropfen Indikatorlösung (6) und hierauf mit 2 n-Natronlauge (3) bis zur blauroten Färbung versetzt; dann wird tropfenweise so lange 2 n-Salpetersäure (4) hinzugesetzt, bis der rötliche Stich der rötlichblauen Lösung in bräunliches Gelbgrün umgeschlagen ist. Bei Gegenwart von wenig Eisen geht die Farbe von Blaurot unmittelbar in Grün über. Dann wird nach Zusatz von 10 *ccm* Milchsäurelösung (5) und 2 *ccm* Salpetersäure (4) auf 100 *ccm* aufgefüllt und die Kurve bei passender Empfindlichkeit aufgenommen. Sollte die Kurve zu steil sein, so verdünnt man in bekanntem Verhältnis mit der Grundlösung (7) und wiederholt die Analyse.

Erforderliche Lösungen.

1. 340 *g* Ammoniumnitrat werden in Wasser gelöst; die Lösung wird zu 1 *l* aufgefüllt.

2. 230 *g* neutrales Kaliumoxalat und 74,6 *g* Kaliumchlorid werden in Wasser gelöst; die Lösung wird zu 1 *l* aufgefüllt.

3. Annähernd 2 n-Natronlauge.

4. Reine annähernd 2 n-Salpetersäure.

5. Annähernd 2 n-Milchsäurelösung: 240 *ccm* käufliche Milchsäure (D 1,21) werden auf 1 *l* aufgefüllt.

6. Eine Lösung von 0,1 *g* Bromphenolblau in 1,5 *ccm* 0,1 n-Natronlauge wird mit Wasser zu 250 *ccm* aufgefüllt.

7. Je 100 *ccm* der Lösungen (2) und (5), 200 *ccm* Lösung (1) und 20 *ccm* Lösung (4) werden zu 1 *l* aufgefüllt.

8. 15,5 *g* Ammonium-(hepta)-molybdat werden in destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird zu 500 *ccm* aufgefüllt.

Bei Serienanalysen kann man auch statt 10 *ccm* der Lösung (5) und 2 *ccm* der Lösung (4) gleich einen aliquoten Teil der in entsprechendem Verhältnis gemischten Lösungen (4) und (5) zusetzen; es besteht aber die Gefahr, daß sich in dieser Lösung möglicherweise Nitrit bildet, was noch genauer untersucht werden muß.

Da die Abbildungen nicht im Originalmaßstab abgedruckt sind, gebe ich zum Schluß in Tab. I (S. 114) ein zahlenmäßiges Beispiel über eine Versuchsserie: Abgemessene Mengen (Spalte 1) von Molybdatlösung wurden mit unbekannten, zwischen 0,5 und 5 *ccm* betragenden Mengen von Eisenlösungen versetzt und nach der eben mitgeteilten Vorschrift behandelt.

Tabelle I.

1 Molybdatzusatz *ccm*	2 Gefundener Wert in willkürlichen Einheiten	3 Aus dem Mittel von Spalte 2 berechneter Wert
0,1	1,2	1,1
0,4	4,2	4,4
0,8	8,4	8,8
1,5	16,3	16,2
3,0	31,1	32,4
5,0	54,0	54,0

Da bei der Ausarbeitung der Molybdänbestimmung immer auf die bei der Phosphorsäurefällung in der Praxis vorliegenden Verhältnisse Rücksicht genommen worden war, mußten für diesen Zweck nur noch die Ausfällungsbedingungen bei kleinen Konzentrationen nachgeprüft werden. Es wurden daher bekannte Volumina einer Lösung von primärem Kaliumphosphat, von der 1 *ccm* genau 1 *mg* P_2O_5 entsprach, mit 10 *ccm* einer Ammoniummolybdatlösung in Gegenwart von etwa 8% Ammoniumnitrat und 10 *ccm* 2 n-Salpetersäure in der Hitze gefällt, über Nacht stehen gelassen, auf 100 *ccm* aufgefüllt und durch ein Faltenfilter filtriert; 50 *ccm* davon wurden nach der früher erwähnten Vorschrift untersucht. Chloride dürfen bekanntlich nicht zugegen sein, sonst fällt der Niederschlag nicht oder nicht vollständig aus. Tab. II zeigt das Ergebnis.

Tabelle II.

Zugegeben P_2O_5 *mg*	Gefundener Ausschlag *m*	Berechneter*) Ausschlag *m*	Gefunden**) P_2O_5 *mg*
0	5,0	5,0	0
0,2	4,8	4,9	0.37
1	4,6	4,5	0,75
2	3,8	3,9	2,23
4	2,9	2,9	3,90
8	0,7	0,7	8,00

*) Berechnet nach der Gleichung $\frac{5{,}0-0{,}7}{8} = 0{,}5375\,m$ für 1 *mg* P_2O_5.

**) Aus $\frac{5{,}0 - \text{gefundener Ausschlag}}{0{,}5375}$.

Es wurden überall genau 10 *ccm* Molybdänlösung zugesetzt; die erste Spalte gibt die Kubikzentimeter der Phosphatlösung, die zweite die

gefundenen Resultate in Metern Ausschlag, die dritte die aus dem Mittel berechneten Werte an. In der vierten Spalte sind die gefundenen Werte auf *mg* P_2O_5 umgerechnet.

Es wurde dann noch versucht, die Bestimmung bereits nach zweistündigem Stehen des Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlags durchzuführen; es ergab sich aber, daß bei sehr kleinen Phosphatkonzentrationen und bei sehr geringem Molybdänüberschuß die Fällung in dieser Zeit nicht ganz quantitativ war, während mittlere und hohe Phosphatkonzentrationen bei mittlerem bis großem Molybdänüberschuß schon nach dieser Zeit gute Resultate lieferten. Die Analysenvorschrift für die Phosphatbestimmung ergibt sich aus dem Gesagten etwa folgendermaßen:

Die zu untersuchende Probe, welche die für die Molybdänbestimmung geltenden Voraussetzungen erfüllen und außerdem chlorfrei sein muß, soll in einem Volumen bis zu 50 *ccm* nicht mehr als zusammen 600 *mg* Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumoxyd, gerechnet als Äquivalente Fe_2O_3, und höchstens 10 *mg* P_2O_5 enthalten.

In einen geeichten 100 *ccm*-Kolben werden bis zu 50 *ccm* der zu analysierenden, in der Regel salpetersauren Lösung gebracht, mit 20 *ccm* Lösung (1) versetzt und bis zum beginnenden Ausfallen eines Niederschlags mit Natronlauge neutralisiert; der Niederschlag wird durch Zutropfen von verdünnter Salpetersäure eben wieder gelöst; die Lösung wird nach Zufügen von 10 *ccm* 2 n-Salpetersäure und 10 *ccm* der Molybdänlösung (8) aufgekocht, über Nacht stehen gelassen, zur Marke aufgefüllt und durch ein Faltenfilter filtriert. Genau 50 *ccm* des Filtrats werden in einem neuen 100 *ccm*-Kölbchen nach der bei der Molybdänuntersuchung gegebenen Vorschrift behandelt. Außerdem macht man sich für die gleiche Capillare mit der gleichen Menge der gleichen Molybdatlösung und bekannten steigenden Phosphatmengen eine Eichkurve für eine Normaltemperatur. Aus dieser Eichkurve kann man den Phosphorsäuregehalt sofort ablesen. Ist schon vorher bekannt oder durch ganz einfache qualitative Prüfung festgestellt, daß nur sehr wenig P_2O_5 vorhanden ist, so wird man natürlich entsprechend weniger Molybdänlösung zufügen, um genauere Resultate zu erhalten. Über die praktische Verwendbarkeit dieser Methode in der Boden- und Düngemitteluntersuchung sind Arbeiten im Gange.

Es wurden auch Versuche zur Ausarbeitung einer polarometrischen Phosphattitration durchgeführt. Die Aussichten für eine solche Methode schienen nicht ungünstig. In Frage kam nur die Ausfällung in einer nitrathaltigen, salpetersauren Lösung, da alle anderen unbrauchbar waren. Es wurden deshalb weitere polarographische Versuche mit salpetersauren Lösungen durchgeführt. Diese ergaben, daß in eisenfreien Lösungen bei einem anfänglichen Gehalt von 10 *ccm* 2 n-Salpetersäure durch Zusatz von 1—8 *ccm* 2 n-Salpetersäure die Stufenhöhe je *ccm* 2 n-

Salpetersäure bei 56 *mm* Anfangshöhe um etwa 1,5 *mm* steigt, also um etwa 3%. Da nun die „Neutralisation" einer eisenhaltigen Phosphatlösung bei den hier in Betracht kommenden Konzentrationen auf etwa ± 1 *ccm* n-Säure möglich ist, könnte man bei geringen Ansprüchen an Genauigkeit immerhin auch die auf bestimmten Salpetersäuregehalt eingestellte Molybdänlösung unmittelbar polarographieren; leider treten aber bei Gegenwart von Eisen recht lästige Störungen dadurch auf, daß die Kurve vom Maximum an durch zahlreiche, sehr steile Wellenzüge so „zerrissen" wird, daß die Bestimmung des Endpunktes nicht genau möglich ist. Immerhin wäre aber auch diese Methode für eine polarometrische Titration noch hinreichend genau. Denn während bei der polarographischen Analyse der relative Fehler der Stufe für die Brauchbarkeit der Methode ausschlaggebend ist, würde bei der Verwendung des Polarographen als bloßem Indikator auch ein Fehler von z. B. 30% noch belanglos sein. Ein solcher Fehler würde bei der Titration nur bedeuten, daß wir bei der Erfassung der sehr geringen, beim Titrationsendpunkt noch unverändert vorhandenen Mengen des zu titrierenden Stoffes uns um 30% geirrt hätten. Da diese Mengen bei einer guten Titrationsmethode aber praktisch gleich Null sein sollen, kommt es hier auf einen solchen Fehler nicht an. Es waren also noch die analytischen Voraussetzungen einer solchen Titration zu studieren. Schon im Jahre 1889 hatte F. Hundeshagen[1]) eine Methode zur Titration der Phosphorsäure mit Molybdän in schwach salpetersaurer Lösung veröffentlicht, die aber anscheinend niemals praktisch verwendet wurde. Da hier fast immer mit der Gegenwart von Eisen zu rechnen ist, habe ich diese Analysenvorschrift bei Gegenwart von Eisen nachgeprüft und gefunden, daß die unmittelbare Titration einer Phosphatlösung mit Molybdat überhaupt nicht quantitativ gelingt, da bekanntlich ein Überschuß von Phosphat die Molybdänphosphorsäure in Lösung hält; die Ausfällung tritt erst bei einem gewissen Molybdatüberschuß auf. Titriert man umgekehrt eine bekannte Molybdatmenge mit der zu untersuchenden Lösung, so fällt diese Schwierigkeit zwar weg, die Methode ist aber trotzdem ungenau und wegen verschiedener Verzögerungserscheinungen recht langwierig und mühevoll. Eine Serie von Versuchen, die vorhin erwähnte polarographische Methode mit dieser zu kombinieren, schlug völlig fehl; es treten hier zu den erwähnten analytisch-chemischen Schwierigkeiten noch elektrochemische Störungen, die anscheinend durch die erhöhte Temperatur der salpetersauren Lösung und die Gegenwart von Eisen bedingt sind. Versuche mit anderen Salpetersäurekonzentrationen lieferten das gleiche Ergebnis. Die Wartezeiten bis zum Ablauf der Reaktion einerseits, der völligen Beruhigung der Flüssigkeit andererseits und die Notwendigkeit, immer nur ganz kleine Mengen der Titerflüssigkeit zuzugeben, da der Endpunkt nur als Minimum

[1]) Diese Ztschrft. **28**, 141 (1889).

des Ausschlages zu erkennen ist, sowie die Komplikation durch das Arbeiten bei Siedetemperatur lassen diese Methode für die Praxis als völlig unbrauchbar erscheinen. Es sind zwar noch weitere diesbezügliche Versuche im Gang, ich halte die Aussichten in dieser Richtung aber für sehr gering.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß die polarographische Stufe des Molybdat-Ions in Gegenwart von freier Milchsäure im Gegensatz zu anderen Säuren innerhalb gewisser Grenzen von der Säurekonzentration unabhängig ist. Es wird eine auf dieser Tatsache beruhende Methode zur Molybdän- und Phosphorsäurebestimmung in Gegenwart von Alkalien, Erdalkalien, Eisen, Tonerde usw. angegeben.

Beiträge zur Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarsenat.

Von

Ing.-Chemiker Imre Sarudi (v. Stetina).

Mitteilung aus der Kgl. Ungarischen landwirtschaftlich-chemischen und Paprikaversuchsstation in Szeged (Ungarn).

(Leiter: Kgl. Oberchemiker István Szanyi.)

[Eingegangen am 12. Juli 1937.]

Mit der vorliegenden Arbeit beabsichtige ich, einen von mir erprobten Arbeitsgang zur Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarsenat kurz zu beschreiben.

Es ist bekannt, daß der Magnesiumammoniumarsenat-Niederschlag die Eigenschaft hat, durch Fremdsalze stark verunreinigt auszufallen, wodurch zu hohe Resultate erhalten werden. Die Wiederholung der Fällung ist auch bei reineren Arsenlösungen unerläßlich, da der Überschuß des zur Fällung dienenden Magnesiumchlorids den Niederschlag ebenfalls verunreinigt. So fand ich in einer 0,1000 *g* Arsen enthaltenden Lösung 0,1028 und 0,1030 *g* Arsen nach 1maliger Fällung. (Hier wurde der weiter unten angegebene Arbeitsgang befolgt, die Fällung aber nur 1mal durchgeführt.)

Es sei bemerkt, daß die Resultate durch den Ausgleich entgegengesetzt wirkender Fehler auch nach 1maliger Fällung gut ausfallen können, wenn der Niederschlag — wie es von manchen Autoren[1]) vorgeschrieben wird — mit 2,5%igem Ammoniak gewaschen wird. Das

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 168 (1937) und E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, S. 810 (1921).

2,5%ige Ammoniak löst Magnesiumammoniumarsenat im Verhältnis 30:0,001[1]), Da man gewöhnlich 50—70 *ccm* Spül- und Waschflüssigkeit braucht, so verliert man etwa 2 *mg* des Niederschlags, entsprechend etwa 0,5 *mg* Arsen[2]). Ein Plusfehler, veranlaßt durch die Verunreinigung des Niederschlags, kann durch den Minusfehler, bedingt durch die Löslichkeit in 2,5%igem Ammoniak, ausgeglichen werden. Wird dagegen ein 2mal gefällter, reiner Niederschlag mit 2,5%igem Ammoniak gewaschen, so müssen die Resultate durch das teilweise Lösen des reinen Niederschlags etwas zu niedrig ausfallen.

Um einen reinen Niederschlag zu erhalten, führe ich die Fällung mit einer stark verdünnten, etwa n-Ammoniaklösung durch, die nur äußerst langsam zu der mit der Magnesialösung versetzten, schwach sauren Lösung hinzugegeben wird. Um die Löslichkeit des durch 2malige Fällung gereinigten Niederschlags auf einen Mindestwert herabzusetzen, dient als Spülflüssigkeit das mit dem Niederschlag gesättigte Filtrat der zweiten Fällung; als Waschflüssigkeit wird 10%iges Ammoniak (3% Ammoniumnitrat enthaltend) verwendet. Auf diese Weise gelingt es, praktisch verlustlos einen reinen Niederschlag zu erhalten.

Der von manchen Autoren[3]) vorgeschriebene Zusatz von Alkohol zur Fällungslösung und Waschflüssigkeit zur Herabsetzung der Löslichkeit des Niederschlags ist überflüssig.

Da die Fällung durch Zugabe von Ammoniak zur schwach sauren Lösung geschieht, hat die Anwendung einer ammoniakalischen Magnesialösung keinen Zweck. Bei meinen Bestimmungen benutzte ich die schwach saure Magnesiamischung von B. Schmitz[4]). Ein weiterer Vorteil der sauren Magnesiamischung vor der ammoniakalischen liegt in ihrer größeren Haltbarkeit.

Das ausgeglühte Magnesiumpyroarsenat ist äußerst hygroskopisch. Deswegen muß der den Niederschlag enthaltende Filtertiegel in geschlossenem Wägegläschen gewogen werden. Ein ausgeglühter Niederschlag wog in geschlossenem Wägegläschen 0,2169 *g*. Nach dem Öffnen des Wägegläschens wog er nach 1 min 0,2181 *g*, nach 2 min 0,2188 *g*. Die Gewichtszunahme betrug nach 1—2 min 1,2—1,9 *mg*. Die Hygroskopizität des Magnesiumpyroarsenats findet bei den meisten Autoren keine Erwähnung.

Die genaue Arbeitsvorschrift, nach der meine weiter unten angeführten Analysenergebnisse erhalten worden sind, ist folgende:

---

[1]) J. Fages Virgili, diese Ztschrft. **44**, 504 (1905). — [2]) Der Arsengehalt von $MgNH_4AsO_4 . 6H_2O$ beträgt 25,90%. — [3]) G. Vortmann, Übungsaufgaben aus der quantitativen chemischen Analyse, 3. Aufl., S. 23 (1922) und J. Großfeld, Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel, S. 105 (1927). — [4]) Diese Ztschrft. **65**, 46 (1924/25).

Liegt das zu bestimmende Arsen ganz oder teilweise in der dreiwertigen Form vor, so oxydiert man die schwach saure Lösung mit starkem Bromwasser (0,1 *g* Arsen erfordert 7—8 *ccm* Bromwasser). Die geringe Menge an überschüssigem Brom wird durch das nachher zuzugebende Ammoniak gebunden.

Die 0,1—0,4 *g* Arsen als Arsensäure enthaltende, etwa 50—60 *ccm* betragende Lösung wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit der nötigen Menge Magnesiamischung[1]) versetzt (auf 0,1 *g* Arsen 10 *ccm*). Die Lösung wird tropfenweise mit 10%igem Ammoniak versetzt, bis sich die erste Abscheidung zeigt. Diese wird mit 1—2 Tropfen 4 n- (etwa 25%iger) Salpetersäure wieder gelöst. Jetzt gibt man unter beständigem Umrühren eine n-Ammoniaklösung aus einer Bürette tropfenweise zu, und zwar 10—12 Tropfen/min. Wenn die ersten Krystalle erscheinen, hört man mit der Zugabe von Ammoniak auf, rührt noch etwa 1 min um und läßt die Lösung 4—5 min lang stehen, damit der Niederschlag körnig krystallinisch wird. Dann fällt man unter beständigem Umrühren weiter, gibt 10—12 Tropfen n-Ammoniak/min zu bis zur schwachen Rosafärbung der Lösung (Phenolphthalein als Indikator). Jetzt fügt man $^1/_3$ des Flüssigkeitsvolumens an konz. Ammoniak hinzu. Nach 24stündigem Stehen gießt man die Lösung durch ein kleines Filter, löst den auf dem Filter gebliebenen Anteil des Niederschlags in 4—5 *ccm* 4 n-Salpetersäure und läßt diese in das Becherglas zu der Hauptmenge des Magnesiumammoniumarsenats fließen. Das Filter wird mit warmem, schwach salpetersaurem Wasser gut nachgewaschen; dabei wird darauf geachtet, daß der im Becherglas befindliche Niederschlag ebenfalls klar gelöst wird. Nun werden einige Tropfen Magnesiamischung zu der etwa 50—70 *ccm* betragenden Lösung hinzugesetzt; sodann wird in derselben Weise wie oben gefällt, zur Lösung $^1/_3$ des Flüssigkeitsvolumens an konz. Ammoniak hinzugefügt und 24 Stdn. lang stehen gelassen. Dann gießt man die Flüssigkeit durch einen Berliner Porzellanfiltertiegel, spült den Niederschlag mit dem Filtrat der zweiten Fällung, das man in eine kleine Spritzflasche gebracht hat, in den Tiegel und wäscht 6—7mal mit je 5 *ccm* 10%iger Ammoniaklösung, die 3% Ammoniumnitrat enthält, aus. Die Waschflüssigkeit wird in einzelnen Anteilen aus einem Meßcylinder zugegeben, wobei der Niederschlag unter Ausschaltung des Vakuums mit einem Glasstab immer gut aufgerührt wird. Zuletzt wird der Glasstab abgespült und der scharf abgesaugte Niederschlag bei 100° getrocknet. Um eine Arsenverflüchtigung, die durch die reduzierenden Flammengase veranlaßt werden kann, zu vermeiden, stellt man den Filtertiegel in einen

[1]) Die Magnesiamischung bereitet man nach Schmitz durch Lösen von 55 *g* $MgCl_2.6H_2O$ und 105 *g* NH_4Cl zu einem Liter in Wasser, dem man ein wenig Salzsäure zufügt.

gewöhnlichen Porzellantiegel (Durchmesser 40 *mm*), der in die kreisrunde Öffnung einer Asbestscheibe dicht eingepaßt ist. Der äußere Tiegel wird jetzt mit einer etwa 1 *cm* hohen Flamme erwärmt (Entfernung der Flamme vom Tiegelboden 6—7 *cm*; Schornsteinaufsatz am Brenner). Der bedeckte Filtertiegel wird von Zeit zu Zeit gelüftet; die schwache Erwärmung wird fortgesetzt, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrgenommen wird (bei höherer Temperatur entweichendes Ammoniak reduziert den Niederschlag). Jetzt wird die Flamme allmählich verstärkt und der äußere Tiegel schließlich 10 min lang mit voller Flamme auf Rotglut erhitzt. Der noch ziemlich heiße Filtertiegel wird in den Exsiccator neben ein offenes, gut schließendes Wägegläschen gestellt und $^3/_4$ Stdn. lang darin gelassen. Man stellt den Tiegel nun in das Wägegläschen, schließt dieses rasch und wägt. Prüfung auf Gewichtskonstanz ist unerläßlich.

Bei kleineren, etwa 0,01 *g* betragenden Arsenmengen beträgt die Flüssigkeit etwa 25 *ccm*. Der Niederschlag wird in solchem Fall mit entsprechend weniger Waschflüssigkeit gewaschen als oben beschrieben ist.

Meine Analysenergebnisse sind in den Tabellen I—IV zusammengefaßt.

Die Beleganalysen führte ich mit analytisch reinem, aus heißer Salzsäure umkrystallisiertem Arsenik durch. Wie meine Angaben zeigen, stimmen die gefundenen Werte mit den berechneten gut überein (Tab. I).

Tabelle I.
Beleganalysen, durchgeführt mit As_2O_3.

Nr.	Angewendete Substanzmenge *g*	Gewogen $Mg_2As_2O_7$ *g*	Gefunden As *g*	Berechnet As *g*	Differenz *mg*
1	0,0132	0,0211	0,0102	0,0100	+ 0,2
2	0,0132	0,0210	0,0101	0,0100	+ 0,1
3	0,0132	0,0203	0,0098	0,0100	— 0,2
4	0,1419	0,2218	0,1071	0,1075	— 0,4
5	0,1381	0,2169	0,1047	0,1046	+ 0,1
6	0,1381	0,2169	0,1047	0,1046	+ 0,1
7	0,2845	0,4470	0,2158	0,2155	+ 0,3

Als weiteres Untersuchungsobjekt diente chemisch reines Natriumarsenat ($Na_2HAsO_4 . 7 H_2O$) in lufttrocknem Zustand. Der Arsengehalt des Präparats wurde auch aus dem Glührückstand ($Na_4As_2O_7$) berechnet und so die Zusammensetzung des Salzes kontrolliert. Wie die Tabelle zeigt, ergab die Pyroarsenat-Methode tadellose Resultate (Tab. II, S. 121).

Tabelle II.
Untersuchte Substanz: $Na_2HAsO_4.7\,H_2O$.
Berechneter Arsengehalt: 24,02 %.

Nr.	Angewendete Substanzmenge g	Gewogen $Mg_2As_2O_7$ g	Gefunden As %
1	0,4918	0,2448	24,03
2	0,5120	0,2555	24,09
3	0,5119	0,2545	24,00
			Mittel: 24,04

Arsengehalt, bestimmt als $Na_4As_2O_7$.

Nr.	%
1	23,98
2	24,01
3	24,01
	Mittel: 24,00

Die Genauigkeit der Methode bestätigen noch zwei weitere Analysen von praktischen Fällen [Tab. III und IV (S. 122)].

Tabelle III.
Untersuchte Substanz: As_2O_3 „pro analysi" Merck.

Nr.	Angewendete Substanzmenge g	Gewogen $Mg_2As_2O_7$ g	Gefunden As %
1	0,5146	0,8063	75,64
2	0,5264	0,8250	75,66
			Mittel: 75,65

Nr.	Arsengehalt, bestimmt als As_2S_3 %	Nr.	Arsengehalt, maßanalytisch bestimmt nach St. Györ[1]) %
1	75,67	1	75,67
2	75,71	2	75,66
	Mittel: 75,69		Mittel: 75,67

[1]) Diese Ztschrft. 32, 415 (1893).

Tabelle IV.
Untersuchte Substanz: Arsensäurelösung technischer Reinheit.

Angewendete Substanzmenge *g*	Gewogen $Mg_2As_2O_7$ *g*	Gefunden As_2O_5 %
0,2253	0,1849	60,76

As_2O_5-Gehalt, maßanalytisch bestimmt nach St. Györ y[1]) (Titration des Destillats).

Nr.	%
1	60,77
2	60,75
	Mittel: 60,76

Die mitgeteilte Ausführung der Pyroarsenat-Methode ermöglicht also, einwandfreie Analysenwerte zu erhalten. Ihr Nachteil liegt in der Langwierigkeit der Bestimmung.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von
R. Strohecker.

Untersuchung von Fetten. Eine neue Kennzahl der Fette, die „Dienzahl", beschreiben H. P. Kaufmann und J. Baltes[2]). Die Dienzahl gestattet einen Einblick in die Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen, deren Nachweis mit Hilfe der üblichen Kennzahlen wegen ihres anormalen Verhaltens z. B. gegenüber Brom nicht möglich ist. Die Theorie der Dienzahl beruht auf den Diensynthesen, bei denen α, β-ungesättigte Carbonylverbindungen an Diene, d. h. an Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen angelagert werden. Die Dienzahl der Fette gibt an, wie viel Teile Maleinsäureanhydrid, berechnet auf die äquivalente Menge Jod, von 100 Teilen Fett gebunden werden. Die neue Zahl kann zur quantitativen Bestimmung der konjugierten Doppelbindungen benutzt werden. *Arbeitsvorschrift:* 1. Herstellung der Maleinsäureanhydridlösung: 10 *g* 2mal im Vakuum destillierten Maleinsäureanhydrids werden in 1 *l* reinstem Aceton gelöst. Zur Titerstellung werden 10 *ccm* der Lösung mit 100 *ccm* kohlensäurefreiem Wasser versetzt und mit 0,1 n-Natronlauge nach Zusatz von 4—5 Tropfen 1%iger Lösung

[1]) Diese Ztschrft. **32**, 415 (1893). — [2]) Fette u. Seifen **43**, 93 (1936).

von Phenolphthalein in Aceton titriert. 2. Eigentliche Bestimmung: 0,1—0,15 *g* Fettsäure bezw. Fett werden in einseitig zugeschmolzenen Röhrchen (12 *mm* lang, 6,5 *mm* äußerer Durchmesser) abgewogen. Man bringt die Röhrchen dann in 20 *ccm*-Ampullen aus Jenaer Glas (Länge des Halses 10 *cm*, innerer Durchmesser 8 *mm*) und setzt 10 *ccm* Maleinsäureanhydridlösung zu. Nach dem Zuschmelzen werden die Ampullen in einem Paraffinthermostaten 20 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen spült man den Inhalt mit 80—100 *ccm* Wasser in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben. Durch Zusatz von 2 Spatelspitzen Kochsalz wird die Ausflockung der Emulsionen beschleunigt. Nach 6—8 Stdn. filtriert man, wäscht sorgfältig aus und titriert das Filtrat nach Zusatz von 4—5 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung in Aceton mittels 0,1 n-Natronlauge. Die Dienzahl (DZ) ergibt sich aus der Gleichung

$$DZ = 1{,}269 \times \frac{(a - b)}{e},$$

in der e = Einwage in *g*, a = Verbrauch der Blindprobe an 0,1 n-Natronlauge, b = *ccm* 0,1 n-Natronlauge im Hauptversuch ist.

L. J. N. van der Hulst[1]) hat die Absorptionsspektren zur Untersuchung fetter Öle herangezogen. Die Absorptionsspektren einer Reihe von Stoffen (Äthyloleat, Elaidinsäure, Methyl- und Äthyllinolat, Linolsäure, Stearolsäure u. a.) werden mitgeteilt. Auf Grund dieser Befunde hat der Verfasser fette Öle quantitativ analysiert. Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

Zum Nachweis von Nickelspuren in hydrierten Fetten wird nach M. Struszynski[2]) das zu untersuchende Fett mit der gleichen Menge Salzsäure (D 1,12) unter Zusatz von etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat geschüttelt. Die wäßrige Schicht wird verdampft, der Rückstand mit 2—3 Tropfen konz. Salzsäure und 1 Tropfen Salpetersäure aufgenommen, die Lösung nach Zusatz von einer Spur Weinsäure oder saurem Kaliumtartrat mit 2 *ccm* Wasser umgespült und mit einigen Tropfen 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung sowie einem Ammoniaküberschuß versetzt. Man schüttelt dann mit 1—1,5 *ccm* Chloroform aus und verdampft das Chloroform. Ein roter Ring deutet auf Nickel. Noch 0,02 γ Nickel sind auf diese Weise erfaßbar.

Über die Absorptionsfähigkeit von Olivenölen im Ultraviolett hat H. Kringstad[3]) gearbeitet. Der Verfasser hat die Extinktion des Unverseifbaren und der Fettsäuren von Extraktions- wie auch von raffinierten Preß- und Jungfernölen untersucht. Es zeigte sich, daß der unverseifbare Anteil der Extraktionsöle eine bedeutend größere Absorption zeigt als der unverseifbare Anteil der raffinierten Preß- und Jungfernöle. Die Fettsäuren der raffinierten Öle absorbieren im Gebiet 280—270 Å wesentlich stärker als die Jungfernöle. Auch das Ranzigwerden bedingt eine Erhöhung der Absorption.

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 639, 644 (1936). — [2]) Przemysl Chem. **19**, 48 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2306 (1935). — [3]) Angew. Chem. **49**, 423 (1936).

Zur Bestimmung der Verseifungszahl des Paprikaöles haben E. A. Kocsis und P. Vass[1]) die Maßanalyse unter Verwendung von Fluorescenzindikatoren herangezogen. Die Verfasser gehen so vor, daß sie 1 *g* Paprikaöl in einem nicht fluorescierenden Weithalskolben mit 20 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Kalilauge versetzen und 20 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzen. Danach wird der Kolben mit einem Natronkalkrohr verschlossen und erkalten gelassen. Jetzt wird mit genau 25 *ccm* neutralem 96%igen Alkohol verdünnt, mit 1—2 *g* Blutkohle versetzt (zur Beseitigung der Eigenfluorescenz des Paprikaöles) und nach Zusatz von 25—30 Tropfen β-Methylumbelliferonlösung (0,3%ige alkoholische Lösung) mit 0,5 n-Salzsäure unter der Ultralampe im dunklen Zimmer zurücktitriert. Dieser Indikator leuchtet in alkalischer Lösung blau, in saurer Lösung ist er farblos. Unter ständigem Umrühren titriert man bis zum Erlöschen der blauen Farbe. Die neue Methode liefert dieselben Werte wie die Titration gegen Phenolphthalein.

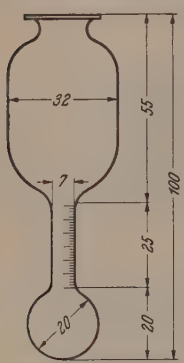


Abb. 13.

E. Mirer[2]) hat eine Reihe von Methoden zur Bestimmung der Trübstoffe in pflanzlichen Ölen einer Nachprüfung unterzogen, bei der keine der Methoden den Anforderungen entsprach. Der Verfasser schlägt deshalb ein neues Verfahren vor, das gute Ergebnisse zeigt: In das in Abb. 13 gezeigte Gefäß gibt man 3 *ccm* einer sauren Calciumchloridlösung und je 15 *ccm* Öl und Aceton. Nach dem Umschütteln und Verschließen mit einem Korkstopfen wird 15 min lang bei 1500 -1600 Umdrehungen zentrifugiert. Das erhaltene Niederschlagsvolumen wird durch Multiplikation mit 6,6 auf Prozente umgerechnet.

Mit der Unterscheidung von raffiniertem und nicht raffiniertem Schweineschmalz haben sich J. F. Reith und C. P. van Dijk[3]) befaßt. Nach ihrer Vorschrift werden 30 *g* geschmolzenes Schweineschmalz mit 100 *ccm* Leitfähigkeitswasser im Jenaer Kolben behandelt und dann abgekühlt. Im Filtrat wird die Leitfähigkeit ermittelt. 15 Proben raffiniertes Schweineschmalz zeigten Werte von 2,7—7,3 . 10^{-6}, 5 nicht raffinierte Proben solche von 16,4—23,0 . 10^{-6}. Auch raffinierte Fette können infolge Seifengehaltes hohe Leitfähigkeit aufweisen.

F. Fink[4]) weist darauf hin, daß bei der jodometrischen Bestimmung der Säurezahl der Fette, die auf der Kaliumjodat-Kaliumjodid-Reaktion beruht, befriedigende Werte erst dann erzielt werden, wenn die Einwirkungsdauer der KJ-KJO_3-Lösung bei 60° 5 Stdn., bei 80° 3½ Stdn. beträgt. Aber auch dann weichen Einzelbestimmungen bis zu 3 Einheiten voneinander ab. Als Betriebsanalyse ist nach Ansicht des Verfassers die Methode ungeeignet.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 442 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 345 (1936). — [3]) Chem. Weekbl. **33**, 501 (1916); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3739 (1936). — [4]) Časopis československ. Lékárnictva **15**, 247 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3937 (1936).

Zur Aciditätsbestimmung im Butterplasma empfiehlt E. Pijanowski[1]) folgende Methode: 20 *g* Butter werden in einem Reagensrohr (23 × 150 *mm*) 15—20 min auf 37—40°, hierauf 5 min auf 45—50° erwärmt. Man zentrifugiert dann bei 1000 Umdrehungen 2 bis 3 min lang, erwärmt auf 45—50°, dekantiert das Fett und titriert die wäßrige Schicht nach Zusatz von 2%iger Phenolphthalein-Lösung mittels 0,1 n-Natronlauge. Die Acidität (K) berechnet sich dann aus folgender Gleichung: K = 50 n/(100 — f), in der f = %-Gehalt der Butter an Fett, n = *ccm* 0,1 n-Natronlauge für 20 *g* Butter ist.

Eine colorimetrische Methode zur quantitativen Messung der Ranzidität hat M. Pyke[2]) ausgearbeitet, wobei als Grundlage die Kreisreaktion dient. 0,5—1,0 *g* Öl löst man in einer 1%igen Lösung von Phloroglucin in Aceton, sodaß eine 10%ige Lösung entsteht. Danach setzt man ebensoviel Tropfen Schwefelsäure zu als *ccm* Acetonlösung verwendet wurden. Die Mischung stellt man 15 min in ein Wasserbad von 10°. Die entstehende, auf der Gegenwart von Epihydrinaldehyd beruhende Rotfärbung wird mittels des Lovibondfarbmessers bestimmt. Für die Bestimmung gilt folgende Gleichung:

$$\text{Roteinheiten} = 97 \times \% \text{ Epihydrinaldehyd} + 0{,}625,$$

aus der der prozentuale Gehalt an Epihydrinaldehyd ermittelt werden kann. Wasserstoffsuperoxyd und Acrolein geben beide mit Aceton-Phloroglucin eine leichte Gelbfärbung, die nach 15 min langem Stehen bei 10° 0,6 Lovibond-Roteinheiten entspricht.

V. C. Mehlenbacher[3]) gibt verschiedene Farbteste für Kapoköl an. Die Halphen-Reaktion ist bei Kapoköl bei 0,01—0,5% positiv, während sie bei Baumwollsaatöl bei 0,5% schwach positiv, bei 0,05% negativ ist. Gute Ergebnisse liefert die nachstehend beschriebene Besson-Testprobe: 5—10 *ccm* Öl werden in etwas Chloroform gelöst und mit einer der Fettmenge gleichen Menge 2%iger Silbernitratlösung in absolutem Alkohol versetzt. Man schüttelt $^1/_2$ min und läßt 30 min stehen. Bei Gegenwart von Kapoköl tritt Trübung und eine braunschwarze Farbe auf. Bei kleinen Mengen Kapoköl entsteht eine rotbraune Färbung, während Baumwollsaatöl eine tiefgelbe Färbung zeigt. Bei Härtung des Öles fällt die Reaktion negativ aus. Erhitzen des Öles stört nicht.

Zum colorimetrischen Nachweis von Teesamenöl in Olivenöl empfieht J. Fitelson[4]) folgenden Weg: In ein Reagensrohr gibt man 0,8 *ccm* Essigsäureanhydrid, 1,5 *ccm* Chloroform und 0,2 *ccm* Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen gibt man 7 Tropfen des zu untersuchenden Öles zu und kühlt wieder. Bei trüber Lösung gibt man tropfenweise unter Schütteln noch Essigsäureanhydrid zu. Nach 5 min wird die Farbe beobachtet. Teesamenöl gibt im auffallenden Licht

[1]) Roczniki Nauk rolniczych i lesnych **36**, 189 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2468 (1936). — [2]) Analyst **60**, 515 (1935). — [3]) Oil and Soap **13**, 136 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3019 (1936). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **29**, 493 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3487 (1936).

eine tiefgrüne, im durchfallenden Licht eine braune Farbe, während Olivenöl in beiden Fällen grün erscheint, zuweilen mit leichter Fluorescenz. Man gibt dann 10 *ccm* wasserfreien Äther zu und stürzt 1mal um. Teesamenöl wird nach 1 min stark rot, um dann langsam abzublassen. Olivenöl wird grün und blaßt zu Braungrau ab (mitunter über eine schwachrosa Stufe). Mischungen beider Öle verhalten sich proportional dem Teesamengehalt.

Gleichfalls mit dem Nachweis von Teeöl in Olivenöl befassen sich W. M. Siebenberg und W. S. Hubbard[1]). Auch sie verwenden die oben beschriebene Reaktion, nur daß sie an Stelle von 0,8 *ccm* Schwefelsäure 0,8 *ccm* Glycerin-Schwefelsäure (100 *ccm* konz. Schwefelsäure + 10 *ccm* Glycerin) verwenden, 1 Stde. stehen lassen und alle 5 min umschütteln, bis keine Änderung mehr eintritt (nach etwa 30 min). Die Farbe wechselt bei Teeöl von Tiefgrün nach Tiefrot, während Olivenöl grün bleibt. Setzt man nach 1 Stde. nach erneutem Abkühlen unter Schütteln 3 *ccm* Wasser zu und läßt man 5—10 min stehen, so verfärben sich Teeöle bräunlichrot, Olivenöle hellgelbbraun. Bei nur 5% Teeöl verschwindet die bräunlichrote Farbe schnell wieder. Die Reaktion versagt bei Baumwollsamenöl, Erdnußöl und stark ranzigem Olivenöl. Normales Olivenöl gibt stets negative Reaktionen.

Eine neue Methode zur Prüfung von Raps- und Senfsamenölen beschreibt S. Neogi[2]). Das Verfahren beruht darauf, daß man den Jodverbrauch der Bleisalze der festen Fettsäuren bestimmt und diesen Wert auf Erucasäure umrechnet. Hierbei wurden folgende Zahlen erhalten (*mg* Erucasäure):

Brassica juncea	43,8— 46,9
Brassica napus var. Dichotoma	45,7— 47,2
Erdnußöl	1,32— 1,70
Leinöl	1,60— 1,80
Sesamöl	1,8 — 2,1
Nigeröl	2,2 — 2,4
Baumwollsamenöl	1,4 — 1,7
Ricinusöl	0,2 — 0,3

Die Unterschiede in den Werten gestatten einen Nachweis von 10% fremden Ölen in Raps- und Senfsamenölen.

Zur schnellen Bestimmung des Fettes in Kakaoprodukten schüttelt C. J. Gawler[3]) 1 *g* Kakao oder Schokolade mit 20 *ccm* Benzol im verschlossenen Zentrifugierröhrchen. Dann wird mit 2 *ccm* Wasser versetzt, 2—3mal umgeschüttelt und schließlich 5 min zentrifugiert. In 10 *ccm* der Lösung bestimmt man nach dem Verdampfen den Rückstand.

Einen Beitrag zur Untersuchung von Speiseölen haben H. Jesser und E. Thomae[4]) geliefert. Die Verfasser fanden, daß die

[1]) Oil and Soap **13**, 194 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4065 (1936). — [2]) Analyst **61**, 597 (1936). — [3]) Soc. chem. Ind. Victoria (Proc.) **35**, 1005 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1083 (1936). — [4]) Angew. Chem. **49**, 846 (1936).

verschiedenen Öle mittels der nachstehend beschriebenen Reaktionen charakteristische Färbungen liefern: 1) 1 *ccm* des zu prüfenden Öles wird mit 1,5 *ccm* 30%iger Antimontrichloridlösung in Chloroform oder Benzol versetzt. 2) 1,5 *ccm* des zu untersuchenden Öles werden mit 1 *ccm* Arsentrichlorid versetzt. 3) Zu 0,1 *ccm* des Öles gibt man 2 *ccm* einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Chloroform (1:1) und danach 0,05 *ccm* konz. Schwefelsäure. — Besonders Sojaöl zeichnet sich vor allen anderen Ölen durch eine starke Schwarzbraunfärbung aus. Die Färbung ist so kräftig, daß noch 10% Sojaöl in Mohnöl erkannt werden können.

Mit der Halbmikrobuttersäurezahl hat sich F. Th. van Voorst[1]) befaßt. Er schlägt folgende Ausführungsweise vor: 500 *mg* Fett werden mit 1 *ccm* Glycerin (D 1,23), 0,2 *ccm* Kalilauge (750 *g* im Liter) und 2 Körnchen Bimsstein vorsichtig verseift. Dann setzt man zur Seife alsbald unter Umschütteln 25 *ccm* gesättigte Kaliumsulfatlösung und läßt bei 15—20° stehen. Hierauf fügt man 0,5 *ccm* Schwefelsäure (1 + 3), 1 *ccm* Cocosseifenlösung und etwas Kieselgur zu. Aus 20 *ccm* des Filtrates werden nach Zusatz von 5 *ccm* Wasser und Bimsstein 16 *ccm* abdestilliert und mit 0,1 n-Natronlauge titriert. Der Titrationswert, multipliziert mit 1,375, ergibt die Buttersäurezahl. Die Erhitzung der Mischung beim Verseifen wird zweckmäßig auf einem Drahtnetz vorgenommen. Erhitzen über offener Flamme liefert infolge von Überhitzung zu hohe Werte.

A. Eisenstein[2]) macht auf die Abhängigkeit der Kennzahlen vom Säuregehalt der Fette aufmerksam. Verursacht werden die beobachteten Abweichungen dadurch, daß die Kennzahlen der Fettsäuren höher sind als die der neutralen Fette bezw. der Triglyceride. Bei den Verseifungszahlen treten nur geringe, bei den Jodzahlen erhebliche Unterschiede auf.

In einer Arbeit über die Prüfung auf Butter- und Margarinefett in der Lebensmittelkontrolle behandelt J. Großfeld[3]) die Verbesserungsmöglichkeiten der älteren Methoden zur Unterscheidung von Butterfett und Cocosfett (Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl). Die Unzulänglichkeit der älteren Methoden ist dadurch bedingt, daß bei ihnen eine exakte Abtrennung der höheren Fettsäuren von zu erfassenden niederen Fettsäuren nicht durchgeführt wird. Die Buttersäurezahl stellt dagegen eine Kennzahl dar, bei der die höheren Fettsäuren durch Ansäuern der Seifenlösung in Gegenwart von Kalium- oder Natriumsulfat möglichst weit abgetrennt werden. Die „Gesamtzahl" liefert einen Ausdruck für die gesamten niederen Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure), nachdem die höheren Fettsäuren durch Magnesiumsulfat ausgefällt worden sind. Die Differenz von „Gesamtzahl" und Buttersäuregehalt, die „Restzahl", eignet sich besonders zum Nachweis von Cocosfett. In Verbindung mit den genannten

[1]) Chem. Weekbl. **33**, 5, 42 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4093 (1936). — [2]) Öle, Fette, Wachse **7**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 559 (1936). — [3]) Fette u. Seifen **43**, 100 (1936).

Zahlen kann die „Laurinsäurezahl" (L) zum Nachweis von Cocosfett und Palmkernfett dienen. Sie ergibt sich aus der Gleichung:

$$L = 3{,}3\,(V - 0{,}7\,B - 0{,}6\,R - 197),$$

in der V = Verseifungszahl, B = Buttersäurezahl, R = Restzahl ist. Die Laurinsäurezahl beträgt bei Cocos- und Palmkernfett 126 bezw. 123, bei Butterfett 11. Der Verfasser weist schließlich auf die Isoölsäureprüfung hin, die zum Nachweis gehärteter Fette herangezogen werden kann.

Zur Messung der Festigkeit bezw. Härte von Butterfettproben hat W. D. Gallup[1]) einen Apparat konstruiert, der in Abb. 14 dargestellt ist. Eine 6 *mm* dicke Fettscheibe (A) liegt auf einem ausgehöhlten (9 *mm*) Kork (B), der auf dem Boden eines Wasserbades (C) befestigt ist. Ein in dem Glasrohr E beweglicher 5 *mm* dicker Glasstab (D) sitzt auf der Fettscheibe auf. Der Glasstab samt Gefäß G und Unterlage (H) wiegen zusammen 50 *g*. Aus der 25 *ccm*-Bürette (F) läßt man in einem konstanten Betrage von 10 *ccm*/min Quecksilber in das Gefäß G laufen. Die Spitze der Bürette befindet sich etwa 1 *cm* über dem Boden des Gefäßes (G). Der Quecksilberzulauf wird gestoppt, wenn der Glasstab durch die Fettscheibe dringt. Die abgelaufene Quecksilbermenge wird abgelesen und ihr Gewicht berechnet. Die gesuchte Härte des Fettes wird in *g* Quecksilber angegeben, die nach der beschriebenen Methode notwendig sind, um den Glasstab durch die 6 *mm* dicke Fettscheibe zu drücken.

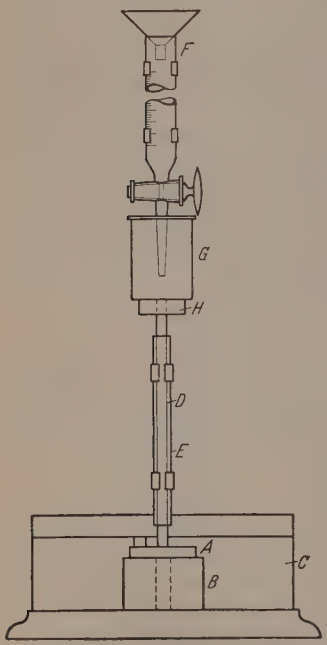


Abb. 14.

Die verwendeten Fettscheiben waren 6 *mm* dick und hatten einen Durchmesser von 4 *cm*.

L. Waters und A. Zürn[2]) haben ihre früheren Beobachtungen[3]) über die Benzidin-Peroxydasereaktion bei Butter fortgesetzt. Kochsalzzusatz bewirkt erst in Höhe von 5% bei Ausführung der Reaktion in Butter aus pasteurisiertem Rahm eine Blaufärbung. Der normalerweise in Butter zu erwartende Salzgehalt bleibt daher ohne Einfluß auf die Reaktion. — An Stelle der früher benutzten gesättigten Magnesiumsulfatlösung empfehlen die Verfasser eine 20%ige Lösung. — Da Petroläther die Reaktion zu empfindlich macht, wird zweckmäßig nur Äther

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 123 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 140 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 62 (1937).

verwendet; es soll ferner die Wasserstoffsuperoxydmenge von 5 Tropfen einer 3%igen Lösung nicht überschritten werden. — Eine hin und wieder sich bei Landbutter ergebende negative Reaktion war nicht auf zu weit gehende Säuerung zurückzuführen.

Gleichfalls mit der Unterscheidung von Butter aus pasteurisiertem und aus nicht pasteurisiertem Rahm hat sich H. Patzsch[1]) befaßt. Der Verfasser schlägt an Stelle der von L. Waters und A. Zürn zum Peroxydasenachweis vorgeschlagenen 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung eine 0,3%ige Lösung vor. Auch H. Patzsch stellte fest, daß der negative Ausfall der Reaktion kein eindeutiger Beweis für die Verwendung pasteurisierten Rahmes ist, da bei der Lagerung von Butter, die nicht aus pasteurisiertem Rahm hergestellt worden ist, die Peroxydase zerstört wird. — Auch die Dithizonprobe nach Eble liefert keine befriedigenden Ergebnisse.

Zur Unterscheidung von reiner und verfälschter Butter bestimmt L. Hoton[2]) die löslichen und unlöslichen Fettsäuren (RMZ und PZ) sowie die Refraktion bei 25° (R). Der Quotient $Q = \frac{RMZ \times R}{10\ PZ}$ ergibt für reine Butter den Wert 24, für Butter, die mit 10% Cocosfett verfälscht ist, den Wert 13,6. Die Q-Werte schwankten bei reiner Butter zwischen 15 und 50.

Zur Bestimmung von Oleomargarine in Speise-Eis verwenden T. H. Whitehead und J. B. Dunson[3]) die Reichert-Meißlzahl, deren Ermittlung sie geringfügig abgeändert haben, indem sie den Schwefelsäurezusatz etwas erhöhen.

Eingehend hat sich J. Großfeld[4]) mit der Speisefettanalyse befaßt, deren Ziel in der Ermittlung des Gehaltes an einzelnen Fettsäuren zu suchen ist. Die ausführlichen Erläuterungen, Berechnungen usw. werden zweckmäßig im Original verfolgt.

Mit der Jodzahl von Holzöl haben sich C. S. Wan und K. Ho[5]) befaßt. Die nach Wijs bestimmte Jodzahl ist sehr stark abhängig von der Einwirkungszeit, dem Jodüberschuß und der Temperatur. Auf Grund früherer Versuche haben die Verfasser folgende Korrektionsformel entwickelt:

$$\log Y_1 = 0{,}001672\ (t + 10{,}56)\ (\log X - 2{,}15) + 2^{(t/10)} \times 0{,}0008625 + B,$$

in der Y_1 die Jodzahl bei der Temperatur t,
t die Reaktionstemperatur in Graden,
X der Überschuß an Wijs-Reagens in *cg* J je *g* Öl,
B eine für die Eigenart des Öles charakteristische Konstante ist.

Bei einem Jodüberschuß von 250 *cg*, einer Einwirkungszeit von 1 Stde. und bei der Temperatur 20° gilt folgende einfache Gleichung:

$$\log Y = 0{,}0161 + B.$$

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **72**, 138 (1936). — [2]) Journ. Pharm. Belg. **18**, 493, 511 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1814 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 203 (1936). — [4]) Chem. Ztg. **60**, 913 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 282 (1936).

Zur leichteren Auswertung der ersten Gleichung haben die Verfasser ein Nomogramm aufgestellt, aus dem für einen bestimmten Jodüberschuß und für die betreffende Temperatur die entsprechende Korrektion abgelesen werden kann.

C. B. Pollard und L. M. Ellis[1]) berichten über die Bestimmung des Holzöles im Mehl und im Preßkuchen. Wegen der leichten Sauerstoffaufnahme des Holzöles muß die Extraktion im Soxhletapparat und das Abdestillieren des Lösungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff) im Stickstoffstrom vorgenommen werden, und zwar soll der Stickstoffstrom vorher durch ein trocknes Gefäß mit Tetrachlorkohlenstoff streichen.

W. Weltzien und H. Ottensmeyer[2]) haben sich mit der Oberflächenspannung von Fettsäure-Kondensationsprodukten und Fettalkohol-Schwefelsäureestern (Igeponen bezw. Gardinolen) befaßt. Es zeigt sich, daß Elektrolytzusätze — besonders bei hohen Temperaturen — eine ganz erhebliche Herabsetzung der Oberflächenspannung bewirken.

Zur Bestimmung der Phosphatide in Schokolade bemerkt Ch. Meurice[3]), daß zweckmäßig die Schokolade im Meßkolben mit Alkohol-Benzol ausgezogen wird. Ein Teil des mit Äther gereinigten Auszuges wird mit Magnesiumoxyd verascht; in der Asche wird dann der Phosphatgehalt titrimetrisch nach dem Molybdat-Verfahren ermittelt. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. O. Wehrmann. F. Neumüller.

Eine quantitative Analyse technischer Xanthogenate gibt E. A. Schtscherbakowa[4]) an. Die Methode beruht auf einer Differenzbestimmung, bei der man zuerst das Xanthogenat mit seinen Verunreinigungen jodometrisch bestimmt. In einer zweiten jodometrischen Bestimmung werden die Begleitstoffe, welche Jod binden, bestimmt, nachdem das Xanthogenat zuerst mit Salzsäure zerlegt worden ist. Der Unterschied zwischen beiden Titrationen gibt das reine Xanthogenat an. Da die Ausführung sich nach den vorhandenen Verunreinigungen richtet, so muß eine qualitative Prüfung der Probe der Bestimmung vorausgehen.

Gute technische Xanthogenate zeigen ein hellgelbes Aussehen, während eine intensiv gelbe Färbung, die oft mehr orange ist, auf die Anwesenheit von Thiocarbonaten hinweist. Allerdings nehmen solche Präparate auch häufig durch Oxydation wieder eine hellere Farbe an. Die Xanthogenate sollen sich in Wasser vollständig auflösen, während sie in Alkohol meist nicht völlig löslich sind. Reine Xanthogenate geben

[1]) Americ. Journ. Pharm. **108**, 31 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 5007 (1936). — [2]) Fette u. Seifen **43**, 91 (1936). — [3]) Bull. off. Office int. Cacao Chocolat **6**, 91 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4828 (1936). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1053 (1935).

mit Cuprisalzen hellgelbe Niederschläge, während dunkel gefärbte Fällungen auf Sulfide und Thiocarbonate hinweisen. Löst man 1 *g* Xanthogenat in 50 *ccm* Wasser und setzt einige *ccm* einer 10%igen Bleiacetatlösung hinzu, so erhält man bei reinen Xanthogenaten einen weißen bis cremefarbigen Niederschlag. Bei Anwesenheit von Thiocarbonaten ist der Niederschlag orange bis braun gefärbt. Auf Sulfide prüft man in 1%iger wäßriger Lösung durch Zugabe einiger *ccm* einer 2%igen Natriumnitroprussid-Lösung. Beimengungen von Carbonaten und Sulfiten finden sich fast stets in technischen Xanthogenaten.

Analyse von Xanthogenaten, die weder Sulfide noch Thiocarbonate enthalten. Man wägt 4—5 *g* der Probe in einen Meßkolben von 500 *ccm* ein und übergießt sie mit kleinen Mengen kalten, destillierten Wassers. Nach dem Auflösen setzt man soviel 20%ige Bariumchloridlösung hinzu wie dem entstehenden Niederschlag entspricht, jedoch nicht mehr als 50 *ccm*. Man füllt zur Marke auf, läßt 5—10 min stehen und filtriert einen Teil der Flüssigkeit ab, ohne den Niederschlag aufzurühren. Die ersten 50 *ccm* des Filtrats verwirft man, entnimmt dann 25 *ccm* und prüft die Reaktion mit Phenolphthalein. Ist dieselbe alkalisch, so neutralisisiert man aufs Genauste mit 0,1 n- oder 0,5 n-Salzsäure. Die neutralisierte Flüssigkeit titriert man entweder direkt mit einer 0,05 n-Jodlösung, oder man gibt einen nicht zu großen Überschuß der Jodlösung hinzu und titriert mit 0,05 n-Thiosulfatlösung zurück. Diese Titration gibt den Gesamtgehalt aller der mit Jod reagierenden Stoffe an (A *ccm*). In einer zweiten Probe (25 *ccm* des Filtrats) titriert man die Beimengungen. Man gibt das Filtrat in einen konischen Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen und zersetzt das Xanthogenat mit der entsprechenden Menge Salzsäure. Handelt es sich um Äthylxanthogenate, so benutzt man zu ihrer Zersetzung 25 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und läßt sie 10 min lang einwirken. Propyl- und Butylxanthogenate zersetzt man 30 min lang mit 10 *ccm* 0,5 n-Salzsäure und auf Isoamyl-Xanthogenate läßt man 45—60 min lang n-Salzsäure einwirken. Nach Beendigung der Zersetzung neutralisiert man die Salzsäure durch Zugabe von festem, reinem Calciumcarbonat, von dem man soviel zugibt, daß ein kleiner Teil ungelöst bleibt. Dann setzt man nicht weniger als 5 *ccm* der 0,05 n-Jodlösung zu, läßt den verschlossenen Kolben 5 min lang stehen und titriert mit 0,05 n-Thiosulfatlösung zurück. Stärkelösung setzt man erst zu, wenn die Lösung schwach gelb geworden ist. Die verbrauchte Menge Jodlösung (B *ccm*) zeigt den Jodverbrauch der Beimengungen an und der Unterschied beider Titrationen (A—B) ergibt den Gehalt an reinem Xanthogenat.

Analysengang bei Gegenwart von Sulfiden und Thiocarbonaten. Zuerst titriert man wie soeben beschrieben die Gesamtmenge der Stoffe, welche Jod binden, und dann die Verunreinigungen. Zu dieser Titration benutzt man eine kleine Apparatur, wie sie die Abbildung 15 (S. 132) zeigt. In den Bunsenkolben gibt man 25 *ccm* des zu untersuchenden Filtrats, fügt einige Krystalle Phenolphthalein hinzu und bringt in den Tropftrichter des Kolbens die zur Zersetzung not-

wendige Menge Salzsäure, wie sie bei der ersten Methode angegeben ist. In den durch den Gummischlauch mit dem Kolben verbundenen Tropftrichter gibt man die zur Neutralisation der Salzsäure erforderliche Menge Kali- oder Natronlauge. Man senkt den Tropftrichter mit der Lauge, öffnet dessen Hahn, läßt die Säure aus dem Säuretrichter in die Flüssigkeit fließen und spült die Säure mit 20—25 *ccm* Wasser nach. Dann schließt man den Hahn des Säuretrichters und wartet, bis die Reaktion sich vollzogen hat und aller Schwefelwasserstoff von der Lauge absorbiert ist. Nach Beendigung der Reaktion läßt man die Lauge in die Flüssigkeit fließen, spült auch hier den Trichter mit Wasser nach und überzeugt sich von der Reaktion der Probe, die man nötigenfalls neutralisiert. Darauf gibt man einen Überschuß von nicht weniger als 10 *ccm* der 0,05 n-Jodlösung hinzu und titriert mit Thiosulfatlösung zurück. Man kann auch diese Xanthogenate zur Orientierung nach der erst genannten Arbeitsweise untersuchen; in diesem Falle erhält man jedoch nur annähernde Resultate.

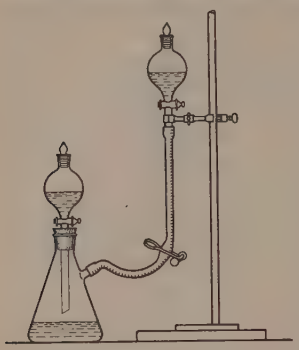


Abb. 15.

Bei der Berechnung muß man berücksichtigen, daß die verwendeten 25 *ccm* Filtrat nur $^1/_{20}$ der Probe darstellen, und daß 1 *ccm* 0,05 n-Jodlösung 0,008015 *g* Kaliumäthyl-Xanthogenat und 0,00721 *g* Natriumäthylxanthogenat entspricht.

Der Arbeit sind verschiedene ausführliche Analysen von Xanthogenaten beigegeben, die die Zuverlässigkeit der Methoden bestätigen. W. Dehio.

Bodenkunde. Bestimmung der Kali- und Phosphorbedürftigkeit des Bodens. F. Sekera und K. Schober[1]) berichten über den Mikrodüngungsversuch (M.D.-Versuch) zur Bestimmung des Kali- und Phosphorsäurebedürfnisses des Bodens. Die Verfasser gehen aus von der Tatsache, daß zur Entscheidung der Frage der Düngerbedürftigkeit der direkte Düngungsversuch am meisten geeignet erscheint, da die rein chemischen Methoden auf der Annahme einer funktionellen Beziehung zwischen Nährstoffgehalt und Düngerwirkung aufgebaut sind, während die praktische Erfahrung häufig zeigt, daß diese Beziehung tatsächlich nicht zur Grundlage der Beurteilung der Nährstoffwirkung an Hand von Nährstoffgrenzzahlen gemacht werden kann.

Im Prinzip stellt der M.D.-Versuch einen Mangelversuch nach dem Schema P — PK — K dar; die Parzellen sind durch drei Kulturschalen, die den zu prüfenden Boden mit einer Nährlösung enthalten, ersetzt, während als Kulturpflanze Aspergillus niger dient, der auf sogenannte Impfblättchen aus schwarzem Filtrierpapier aufgeimpft ist. Für die Wahl des Aspergillus niger war bestimmend, daß seine physiologischen

[1]) Die Phosphorsäure **4**, 321 (1934).

Eigenschaften gut erforscht sind und daß er ein hervorragendes Anpassungsvermögen an veränderte Umweltbedingungen aufweist.

Die Nährlösungen enthalten neben den eigentlichen Düngestoffen P, PK, K jene anorganischen Bestandteile, die der Mikroorganismus zum Gedeihen erfordert. Da der Pilz auf Grund des Fehlens von Chlorophyll nicht in der Lage ist, Kohlendioxyd als Kohlenstoffquelle zu verwerten, ist außerdem eine gewisse Menge organischer Substanz als Kohlenstoff- und Energiequelle erforderlich. Die Zusammensetzung der Nährlösung ist nach den Erfahrungen der Verfasser folgende:

Kernnährstoffe: Ammoniumsulfat 0,1%, prim. Ammoniumphosphat 0,005% (fehlt in K-Lösung), Kaliumsulfat 0,12% (fehlt in P-Lösung).

Begleitnährstoffe: Magnesiumsulfat 0,03%, Ferriammoniumcitrat 0,0007%, Kupfersulfat 0,0006%, Zinksulfat 0,0004%.

Kohlenstoffquellen: Tannin 5%, Saccharose 2%.

Da die fertig gemischte Nährlösung wegen der Infektionsgefahr durch Luftkeime nur beschränkt haltbar ist und eine Sterilisation im Autoklaven nicht angängig erscheint, weil unter diesen Bedingungen das Tannin verändert werden kann, empfiehlt es sich, Vorratslösungen ohne die organischen Körper herzustellen und diese erst kurz vor Gebrauch beizumischen.

Die Stickstoffmenge ist so bemessen, daß sie Mangelerscheinungen unter allen Umständen ausschließt. Die K_2O- und P_2O_5-Gaben entsprechen den feldmäßig angewendeten Düngermengen. Von den angegebenen Nährlösungen werden 15 *ccm* zu 5 *ccm* Boden (volumenmäßig bemessen, um die Auswirkung verschiedener spezifischer Gewichte zu eliminieren) gegeben: dieses Volumen der Meßlösung entspricht einer Düngung von 0,465 *mg* P_2O_5 und 1,0 *mg* K_2O. Umgerechnet auf 1 *ha* ergeben sich Düngermengen von 5 *dz* 18%igem Phosphatdünger und ebensoviel 40%igem Kalisalz.

Zur Deckung des Kohlenstoffbedarfs und als Energiequelle enthält die Nährlösung Tannin und Saccharose. Tannin wurde einmal wegen seiner spezifischen Eigenschaft, nur dem Aspergillus als Kohlenstoffquelle zu dienen (Aspergillus produziert außer einer großen Anzahl anderer Enzyme auch Tannase, die Tannin in Glucose und Gallussäure spaltet) gewählt. Für andere Mikroben zeigt dieser Glucoseester eine schwache Giftwirkung und ist daher geeignet, eine unerwünschte Mikrobenflora zu unterdrücken. Zum anderen ist die durch Spaltung gebildete Gallussäure, die in ihrer Säurewirkung der Kohlensäure etwa entspricht, wohl geeignet, die Wirkung dieser Säure, die für die Mobilisierung der von Pflanzen aufnehmbaren Nährstoffe von großer Bedeutung ist, im Mikrodüngungsversuch nachzuahmen. Der Zusatz von Saccharose, der an sich nicht erforderlich wäre, hat die Aufgabe, „den Lebensstandard" des Pilzes zu regulieren. Denn die Nährstoffbedürftigkeit des Aspergillus steht in enger Abhängigkeit von den Saccharosezusätzen. Der Zusatz von 2% Saccharose zur Nährlösung wurde durch Vergleich mit den Versuchsergebnissen von Feldversuchen als am meisten geeignet befunden, eine den praktischen Verhältnissen entsprechende Düngerwirkung aufzuzeigen.

Die Impfblättchen werden hergestellt aus schwarzem Filtrierpapier, das einer elektrodialytischen Vorbehandlung unterworfen werden muß, um mit Sicherheit völlige Nährstoffreiheit zu gewährleisten. Das Impfen der Blättchen mit einer Suspension von Sporen des Aspergillus erfolgt aus engen Capillaren. Die Vegetationszeit beträgt bei 30° etwa 30 Stdn. Bei Zimmertemperatur ist der Erntezeitpunkt von der jeweiligen Tagestemperatur abhängig. Abkühlung auf 12—13° C bringt das Wachstum fast zum Stillstand. Die Lichtverhältnisse sind ohne Einfluß.

In einer weiteren Arbeit macht F. Sekera[1]) auf Grund erweiterter Erfahrungen eingehendere Angaben über den M.D.-Versuch. In dem Düngungsschema der ersten Arbeit war ein dreiteiliger Nährstoffmangelversuch nach dem Schema P — PK — K vorgesehen. Es haben sich hier gewisse Schwierigkeiten in der Auswertung ergeben, da der Wirkungswert des Kalis größer ist als der der Phosphorsäure. Es wird deshalb künftig die Prüfung der P- und K-Düngung in je zwei Schalen vorgenommen durch Vergleich von „gedüngt" und „ungedüngt".

Die Prüfung der P-Wirkung wird nach den Angaben dieser Arbeit gegenüber dem ersten Vorschlag etwas abgeändert. Die Nährlösung ohne P und mit P enthält je Liter:

1,00 *g* Ammoniumsulfat, 0,08 *g* primär. Ammoniumphosphat (fehlt bei dem Versuch ohne P), 0,12 *g* Kaliumsulfat, 0,30 *g* Magnesiumsulfat.

Alle Präparate wurden in analysenreiner Form von der Firma Kahlbaum bezogen.

Je Liter werden ferner 3 *ccm* einer Lösung von 1 *g* Kupfersulfat und 0,7 *g* Zinksulfat in 500 *ccm* destilliertem Wasser zugesetzt.

Kurz vor Gebrauch werden in beiden Lösungen 5% Tannin (Acidum Tannicum puriss. leviss. Ia von Schering-Kahlbaum) und 2% reinste Saccharose gelöst. Für jeden Ansatz werden 15 *ccm* dieser Lösung verwendet. Als Impfblättchen dient ein neues vierteiliges Blättchen, das vom Verfasser bezogen werden kann. Nach den neueren Erfahrungen sollen die Versuche nicht bei Zimmertemperatur, sondern im Brutschrank bei 35° C durchgeführt werden, um das Auftreten des „Mikroben-Unkrautes" durch die Temperaturbedingungen weiter zu vermindern.

Bei Aberntung des Versuches werden die Blättchen abgespült; die Trocknung wird bei 80° im Trockenschrank vorgenommen.

Zur Beurteilung der Düngewirkung wird folgendes Schema angewendet:

Note 0: Gedüngte und ungedüngte Kultur ohne Unterschied.
Note 1: Die ungedüngte Kultur ist mit der gedüngten gleich entwickelt, sporuliert jedoch kräftiger.
Note 2: Die ungedüngte Kultur sporuliert nicht nur kräftiger, sondern ist auch schwächer entwickelt als die gedüngte.
Note 3: Die ungedüngte Kultur ist schwächer entwickelt als die gedüngte.
Note 4: Die ungedüngte Kultur ist im Vergleich zur gedüngten schwach entwickelt.

[1]) Die Phosphorsäure **5**, 261 (1935).

Durch entsprechende Veränderung der Nährlösung läßt sich auch ein gestaffelter P-Versuch durchführen. Es sei betont, daß jedoch immer nur Abschnitte ein und desselben Impfblättchens verwendet werden müssen.

Die quantitative K_2O-Prüfung wird mit folgender Nährlösung durchgeführt, die je Liter enthält: 5,00 *g* Ammoniumsulfat, 0,30 *g* prim. Ammoniumphosphat, 0,12 *g* Kaliumsulfat (fehlt bei den Versuchen ohne K), 0,30 *g* Magnesiumsulfat und 3 *ccm* einer Lösung von 1 *g* Kupfersulfat und 0,7 *g* Zinksulfat in 500 *ccm* destilliertem Wasser.

Vor dem Gebrauch werden 2% Tannin und 10% reinste Saccharose zugesetzt. Es werden verwendet je Schale 25 *ccm* Nährlösung.

Die quantitative Prüfung auf Kalibedürftigkeit unterscheidet sich von der qualitativen im wesentlichen durch ein anderes Aussaatverfahren. Anstatt der Reihenkultur auf Blättchen wurde hier die Deckenkultur gewählt. Die Aussaat erfolgt mit einem Impfpulver, das aus Pilzsporen im Gemisch mit paraffiniertem Talkum als Verdünnungsmittel besteht. Das Pulver ist käuflich. Die Aberntung der Mycele erfolgt nach 48 bis 72 Stdn. Die Mycele werden abgespült, bei 80° 4 Stdn. getrocknet und mit einer Genauigkeit von 0,01 *g* gewogen. Man setzt das Gewicht des gedüngten Mycels = 100 und erhält das relative Mycelgewicht als Maßstab der Düngerwirkung. Das System der Auswertung ist wie folgt:

Note 0: über 85% relative Mycelernte,
Note 1: 75—85% relative Mycelernte,
Note 2: 65—75% relative Mycelernte,
Note 3: 50—65% relative Mycelernte,
Note 4: unter 50% relative Mycelernte.

Die Wirkungsgrenze für Hackfrüchte liegt nach den jetzigen Erfahrungen des Verfassers bei 80%, die für Getreidearten bei 65% relativer Mycelernte. Von prinzipieller Wichtigkeit ist die Versuchstemperatur. Die Zimmerkulturen sind hier nicht zu verwerten. Die Konstruktion des Brutschrankes muß eine tatsächlich gleiche Temperatur an allen Stellen gewährleisten.

Dadurch, daß nur noch Tannin, welches Kahlbaums Acidum Tannicum puriss. leviss. Ia entspricht, zur Verwendung gelangt, ist der früher durch die im Tannin vorhandenen Spuren K_2O bedingte Fehler beseitigt.

H. Niklas und G. Vilsmeier[1]) berichten zusammenfassend über mikrobiologische Bodenuntersuchungsmethoden unter besonderer Berücksichtigung des Aspergillus-Verfahrens nach Niklas. Der Arbeit ist eine reichhaltige Literaturzusammenstellung angefügt.

H. Niklas und M. Miller[2]) stellen im Anschluß an frühere Arbeiten[3]) über den Zusammenhang der Ergebnisse der Aspergillus-Methode nach Niklas mit der Neubaueranalyse fest, daß mit Hilfe der Gaußschen Fehlertheorie der Nachweis geführt werden kann, daß gelegentlich auftretende, den Zusammenhang störende Beobachtungen zufälligen Charakter tragen und nicht in methodischen Fehlern begründet sind. Der früher

[1]) Biedermanns Zentrbl. A **63**, 1 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **35**, 46 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 148 (1935).

durch Korrelationsrechnung gefundene Grad der Übereinstimmung kann bestätigt werden.

A. M. Smith und A. Dryburgh[1]) haben ebenfalls Untersuchungen über die Aspergillus-Methode angestellt. Sie finden, daß Ammoniumsulfat oder -nitrat besser geeignet ist als Citrat. Bei Versuchen über den Einfluß der verwendeten Vegetationsschalen ergibt sich, daß Inhalt und Querschnitt der Gefäße von gewisser Bedeutung sind.

Bei der Prüfung auf Kalibedürftigkeit ist der Aspergillus-Stamm von Einfluß auf den Ausfall der Versuche.

Beim Vergleich der Methoden Mitscherlich und Niklas errechnet sich für die Prüfung auf P_2O_5-Bedürftigkeit ein hoher Korrelationskoeffizient. Für die K_2O-Bedürftigkeit ist der Koeffizient niedriger.

G. Varallyay[2]) hat versucht, die Aspergillus-Methode nach H. Niklas, H. Poschenrieder und J. Trischler[3]) in der Weise relativ zu gestalten, daß außer der ungedüngten Probe eine andere, die eine entsprechende Kali- oder Phosphorsäuredüngung im Laboratorium erhalten hat, untersucht wird. Die jeweilige Düngung wird während 24 Stdn. auf den Boden einwirken gelassen, ehe die übliche Nährlösung zugesetzt wird und die Impfung erfolgt. Auf diese Weise hat der zugesetzte Mineraldünger Zeit und Gelegenheit, mit dem Boden zu reagieren unter Absorptions- und Austauscherscheinungen. Wenn man als richtig unterstellt, daß der mathematische Zusammenhang zwischen Ernte und Nährstoffgehalt einen universellen Charakter trägt, so müßten bei der Verwendung von Aspergillus niger die gleichen Beziehungen auftreten wie bei jeder anderen Pflanze. Es müßte also nach Ansicht des Verfassers möglich sein, aus der prozentischen Ernte-Erhöhung in den Mycelen, hervorgerufen durch eine zusätzliche Düngung, auf die Wirkung einer äquivalenten Düngermenge zu jeder beliebigen Pflanze auf dem Felde zu schließen.

An einigen Feldversuchen konnte gezeigt werden, daß die prozentischen Veränderungen der Mycelgewichte einen brauchbaren Schluß auf die Ernte-Erträge auf dem Felde zulassen.

In einer weiteren Arbeit berichtet der Verfasser[4]) über die Ermittlung des Düngerbedürfnisses für Stickstoff.

A. Němec und J. Laník[5]) haben die Kobaltinitrit-Methode, über die schon eine Reihe von anderen Autoren gearbeitet hat — Margarethe v. Wrangell[6]), J. Tischer[7]), B. Dirks und F. Scheffer[8]), W. Selke[9]), S. Katakousinos und A. Papadimitriou[10]) sowie W. U.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 250 T (1934). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **34**, 218 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **18**, 129 (1930); vergl. diese Ztschrft. **90**, 478 (1932). — [4]) Mezögazdasagi-Kutatások **8**, 204 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2571 (1935). — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **37**, 257 (1935). — [6]) Diese Ztschrft. **82**, 224 (1930). — [7]) Biochem. Ztschrft. **238**, 148 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 75 (1932). — [8]) Landw. Jahrb. **67**, 779 (1928); vergl. diese Ztschrft. **90**, 475 (1932). — [9]) Landw. Vers. St. **114**, 321 (1933). — [10]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **26**, 166 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 304 (1935).

Behrens[1]) — auf ihre praktische Brauchbarkeit bei Untersuchung von Citronensäure-Auszügen, bei der Neubauer-Methode und an Jaucheproben geprüft. Das Kobaltinitrit-Verfahren wird bei der Untersuchung von Citronensäure-Auszügen in folgender Weise ausgeführt:

1. Herstellung des Kobaltinitrit-Reagenses: Lösung a) 5*g* Kobaltinitrat werden in 100 *ccm* Wasser gelöst unter Zusatz von 2,5 *ccm* Eisessig. Lösung b) 24 *g* Natriumnitrit (K_2O-frei) werden in 26 *ccm* Wasser gelöst. Es ergibt sich ein Volumen von etwa 44 *ccm*.

Zur Lösung a) werden 42 *ccm* der Lösung b) gegeben und 20—30 min Luft durch die Mischung gesaugt zur Entfernung der Stickoxyde. Die filtrierte Lösung wird im Eisschrank aufbewahrt und ist etwa 4 Wochen haltbar.

2. Herstellung von n-Natronlauge: Das Natriumhydroxyd muß analysenrein sein. Die Lösung wird bereitet und aufbewahrt in einem Kolben aus kalifreiem Glas.

3. Herstellung von verdünnter Essigsäure: 100 *ccm* Eisessig werden auf 1000 *ccm* aufgefüllt.

4. Herstellung von verdünnter Schwefelsäure: Gleiche Teile konz. Schwefelsäure und Wasser werden gemischt.

5. 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung.

6. 0,01 n-Kaliumpermanganat-Lösung.

7. 0,02 n-Oxalsäure-Lösung.

Die Bestimmung selbst wird in folgender Weise ausgeführt:

40 *g* lufttrockener Boden werden in einen 500 *ccm* Stohmannkolben mit 400 *ccm* 1%iger Citronensäure versetzt. (Etwa vorhandene Carbonate werden durch erhöhten Citronensäurezusatz äquivalentmäßig ausgeglichen. Die Citronensäure kann bei längerer Aufbewahrung gegen Pilzwachstum durch Zusatz von Salicylsäure geschützt werden.) Die Bodenaufschlämmung wird im Rotierapparat am ersten Tag 1 Stde. und am zweiten Tag wieder 1 Stde. bei 40 Umdrehungen je min geschüttelt. Vom Filtrat werden 160 *ccm* (= 16 *g* Boden) abgemessen und abgedampft. Der Rückstand wird verascht, die Asche zweimal mit einer kleinen Menge Salzsäure abgeraucht, nachher bei 130° getrocknet und die Kieselsäure in üblicher Weise beseitigt. Das saure Filtrat wird erneut zur Trockne eingedampft, der Rückstand in etwa 50 *ccm* heißem Wasser gelöst und mit 3 Tropfen H_2O_2-Lösung und 5 *ccm* Natronlauge versetzt. Nach dem Filtrieren unter Auswaschen, wodurch die Sesquioxyde und auch z. T. die Erdalkalien entfernt werden, wird das Filtrat erneut eingedampft, der Rückstand mit etwa 7 *ccm* verdünnter Essigsäure versetzt und wieder zur Trockne gebracht. Der erkaltete Abdampfrückstand wird mit genau 15 *ccm* Wasser aufgenommen (mit Glasstab gut verreiben) und durch ein Faltenfilter (Schleicher und Schüll 605 hart) in ein kleines Kölbchen filtriert. Vom Filtrat dienen 3 *ccm* (= 3,2 *g* Boden) zur eigentlichen K_2O-Bestimmung. Die 3 *ccm* werden in ein Zentrifugenglas gebracht,

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **24**, 289 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 352 (1933).

mit 3 *ccm* Kobaltinitrit-Reagens versetzt und an einem kühlen Ort einige Zeit stehen gelassen. Am nächsten Tage werden 2 *ccm* Wasser hinzugefügt und 8–10 min zentrifugiert; die überstehende Flüssigkeit wird abgehebert, erneut mit 4 *ccm* Wasser versetzt und wieder zentrifugiert. Diese Manipulation wird so lange wiederholt, bis die überstehende Flüssigkeit farblos ist. Danach werden genau 4 *ccm* 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung zu dem Niederschlag in das Zentrifugenglas gegeben unter Ansäuerung mit 1 *ccm* verdünnter Schwefelsäure. Das Glas wird zur Oxydation des Natrium-Kaliumhexanitritokobaltiates einige Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt und dann das überschüssige Kaliumpermanganat durch Zusatz von 4 *ccm* 0,02 n-Oxalsäure unter Erwärmen im Wasserbade beseitigt. Der Inhalt des Röhrchens wird nach Entfärbung bezw. Lösung der Manganoxyde in ein Becherglas übergeführt und erneut im Wasserbad erhitzt. Die Rücktitration der Oxalsäure erfolgt mit 0,01 n-Kaliumpermanganat-Lösung. 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 0,08 *mg* K_2O.

Vergleichsanalysen ließen eine brauchbare Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse erkennen.

Der Versuch, den Analysengang dadurch zu vereinfachen, daß die Asche nicht mit Salzsäure, sondern nur mit heißem Wasser ausgewaschen wurde unter Umgehung der SiO_2-Abscheidung und der Entfernung der Sesquioxyde und Erdalkalien, führte nicht in gewünschter Weise zum Ziele.

Bei der Kalibestimmung in Neubauer-Proben bewährte sich das Kobalt-Verfahren ebenfalls. Die Asche des Neubauer-Versuchs wurde mit Salzsäure behandelt und die Kieselsäure abgeschieden; sodann wurde wie üblich in einen 125 *ccm*-Kolben abfiltriert. Nach dem Auffüllen wurden 20 *ccm* dieser Lösung in einer Porzellanschale eingedampft; den Rückstand löste man nach Abkühlen in genau 10 *ccm* Wasser und versetzte 3 *ccm* dieser Lösung mit 3 *ccm* Reagens. Bei der ersten Oxydation wurde mit 0,04 n-Kaliumpermanganat-Lösung gearbeitet, während bei der Endtitration eine 0,02 n-Kaliumpermanganat-Lösung verwendet wurde. Eine Anzahl Beleganalysen zeigte auch hier Übereinstimmung mit den gewichtsmäßigen Bestimmungen.

Das Verfahren ist bei sinngemäßer Übertragung auch bei der Untersuchung von Jaucheproben zu verwenden.

H. Riehm[1]) wendet für die Bestimmung des austauschfähigen Kalis die sedimetrische Kobaltinitrit-Methode an. Die Arbeitsvorschrift, die sich nach Angaben des Verfassers einwandfrei bewährt hat, ist folgende: 25 *g* lufttrockner Boden werden in 75 *ccm*-Flaschen mit 50 *ccm* Lösung nach J. Krauß[2]) übergossen. Die Krauß'sche Lösung hat folgende Zusammensetzung: 120 *g* NaCl (K_2O-frei), 10 *g* $HgCl_2$, 1000 *g* Wasser. Zu der klaren Lösung werden 10 *g* MgO hinzugefügt.

Die Lösung eignet sich zum Austausch des Kaliums besonders deshalb, weil die Umsetzung bei konstantem und hohem p_H-Wert

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **39**, 28 (1935). — [2]) Die Gartenbauwissensch. **8**, 488 (1934).

erfolgt und die störende Wirkung des NH_4-Ions durch das Vorhandensein von Mercurisalz beseitigt wird.

Die Bodensuspension wird 3 Stdn. geschüttelt und dann filtriert. Von dem Filtrat werden 20 *ccm* in entsprechenden kleinen Flaschen mit 10 *ccm* Kaliumreagens versetzt und, unter mehrmaligem Umschütteln während der nächsten Stunden, über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tage wird der Inhalt der Flaschen in die Zentrifugiergefäße übergeführt unter zweimaligem Nachspülen mit je 2 *ccm* Kraußscher Lösung. Es wird 5 min bei 3000 Touren je min zentrifugiert in entsprechenden Zentrifugierröhrchen, die in eine Capillare mit Millimetereinteilung auslaufen. Durch Ablesen der Niederschlagshöhe in der graduierten Capillare wird auf den Gehalt an K_2O geschlossen. Das Kaliumreagens wird in folgender Weise hergestellt: Lösung a: 50 *g* $Co(NO_3)_2 . 6 H_2O$ + 100 *ccm* Wasser + 25 *ccm* konz. Essigsäure. Das Volumen der Lösung beträgt etwa 150 *ccm*. Lösung b: 100 *g* $NaNO_2$ (Kahlbaum oder Merck, kalifrei) + 200 *ccm* Wasser (es ergibt sich ein Volumen von etwa 240 *ccm*). 60 Teile der Lösung a, vermischt mit 100 Teilen der Lösung b, ergeben das fertige Reagens. Die beim Mischen freiwerdenden nitrosen Gase werden durch Luftdurchsaugen entfernt. Das fertige Gemisch ist nicht lange haltbar. Die Einzellösungen sind jedoch unbeschränkt lagerfähig.

Die sedimetrische Kaliumbestimmung unter Verwendung Kraußscher Lösung ist auch bei der Bestimmung des Kaliumgehaltes von Pflanzenaschen brauchbar, da diese Lösung auf Grund ihrer hohen Reaktionszahl Phosphate und Schwermetalle ausfällt und so analytische Störungen durch diese Stoffe zu verhindern vermag.

O. Hallik[1]) berichtet über die Bestimmung kleiner Kaliummengen. Die Ausfällung des Kaliums wird nach P. N. Grigorjeff und S. S. Korol mit Kobaltsulfat und Natriumnitrit vorgenommen. Der abgetrennte Niederschlag wird in 20%iger Salzsäure gelöst und die überschüssige Salzsäure durch 6—8maliges Abdampfen mit Wasser entfernt. In dem Rückstand, der in Wasser aufgelöst wird, bestimmt man das Chlor titrimetrisch nach Volhard. Aus der gefundenen Cl-Menge berechnet man das vorhandene Kalium.

Diese Arbeitsweise soll besonders für die Bestimmung kleiner Kaliummengen im Bodenkomplex geeignet sein.

L. Gisiger[2]) beschäftigt sich mit der Bestimmung des Kaliumbedürfnisses nach B. Dirks. Als Bestimmungsmethode für geringe Kaliummengen hat sich das Verfahren von H. J. Hamburger[3]) gut bewährt. Die mit dieser Methode ermittelten Werte stimmen gut mit denen nach Margarethe v. Wrangell und H. Beutelspacher[4]) überein. Die Vorschrift für die Methode von Hamburger ist folgende: 62,5 *ccm* eines Bodenauszuges werden mit 0,2—0,3 *ccm* Schwefelsäure (1 : 1) auf dem Wasserbad

[1]) Keem. Teated (estn.) **2**, 7 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2724 (1935). — [2]) Landw. Vers.-St. **123**, 209 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **56**, 95 (1917). Biochem. Ztschrft. **71**, 415 (1915); vergl. diese Ztschrft. **56**, 366 (1917). Biochem. Ztschrft. **74**, 414 (1916). — [4]) Diese Ztschrft. **90**, 401 (1932).

eingedampft. Die Schwefelsäure wird abgeraucht, die Schale schwach geglüht und der Rückstand mit 5 *ccm* 3%iger Essigsäure aufgenommen. Diese Lösung wird in ein Zentrifugenglas übergeführt. Durch Zentrifugieren während 5 min bei 3000 Umdrehungen bringt man den etwa vorhandenen Gips und andere in Suspension befindliche Stoffe zum Absetzen. Von der klaren Flüssigkeit werden 4 *ccm* entnommen und in ein spitzes Zentrifugenglas mit Meßcapillare gebracht. Diese Meßcapillare ist ein 3 *cm* langer Ansatz mit einem Inhalt von 0,01 *ccm*, der 20 Unterteilungen hat. In diesem Zentrifugenglas wird das Kalium mit Kobaltnitrit-Reagens nach B. Kramer und F. F. Tisdall[1]) gefällt, über Nacht stehen gelassen und dann bei 3000 Touren während 10 min zentrifugiert. Die Ablesung der Kaliummenge erfolgt nach dem Volumen an der unterteilten Capillare. Zu jeder Serie werden zwei Testbestimmungen mit 1 bezw. 2 *mg* K_2O in Form von K_2SO_4 ausgeführt. Im allgemeinen ergibt 1 *mg* K_2O ein Volumen des Niederschlages von 0,045 *ccm*.

Es ist in jedem Fall zu vermeiden, daß in der Capillare Gasblasen auftreten. Besonders leicht wird eine geringfügige Gasbildung beobachtet bei frisch bereiteten Lösungen des Fällungsreagenses (nitrose Gase).

In bezug auf die Herstellung der Auszüge nach Dirks wird empfohlen, nur den Bicarbonatauszug zu verwenden ohne Rücksicht auf die jeweilige p_H-Zahl des Bodens.

Abschließend werden die Methoden von B. Dirks und von H. Neubauer verglichen; ihre Reaktionsabhängigkeit wird studiert. Für die Methode Dirks werden im Vergleich mit den Methoden Neubauer und Mitscherlich nach Reaktionsgesichtspunkten gestaffelte Grenzwerte aufgestellt.

E. Groetzner[2]) untersucht 25 nach der Methode Mitscherlich auf ihr pflanzenaufnehmbares Kalium geprüfte Böden auf das austauschbare Kalium (einmaliger Austausch gegen 0,1n-Kochsalzlösung) und kann irgendwelche Beziehungen zwischen diesen beiden Werten nicht feststellen. Bei einer Reihe von diesen Böden wurde ferner das durch mehrfachen Austausch herausgelöste Kalium bestimmt. Der jeweilige Endwert wurde graphisch extrapoliert und mit den Werten der Neubauer-Methode in Verbindung gebracht. Gesicherte Beziehungen konnten nicht festgestellt werden. Der Gefäßversuch und die Keimpflanzen-Methode lieferten dagegen befriedigende Übereinstimmung.

Von einem Kalidüngungsversuch zu Kartoffeln wurden von Mai bis Oktober monatlich Bodenproben entnommen, nach der Methode Neubauer, mit der einmaligen Austauschmessung und z. T. nach der Methode Dirks-Scheffer untersucht. Der Feldversuch ergab zweifelhafte Kalibedürftigkeit. Die Neubauer-Methode zeigte auf den ungedüngten Parzellen Kalimangel an, gab jedoch die einzelnen Düngungsstufen in hervorragender Weise wieder. Die Austauschwerte bewegten sich in derselben Größenordnung wie die Neubauer-Zahlen. Die Methode

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 157 (1928). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **35**, 269 (1934).

Dirks-Scheffer zeigte bei den im Mai und Juni entnommenen Proben differente Resultate. Sie folgte der Steigerung der Kalidüngung nicht in quantitativer Weise.

A. T. Kirssanoff, E. E. Kirssanowa, J. A. Kowalew und G. A. Luzernowa[1]) liefern einen Beitrag zur chemischen Bestimmung der Kalibedürftigkeit im Boden. Die Verfasser vergleichen eine Reihe von Bodenauszügen (0,2 n-Salzsäure, 0,2 n-Salpetersäure, 0,2 n-Essigsäure und n-NH_4Cl-Lösung) miteinander und können feststellen, daß bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels für das von Pflanzen aufnehmbare Kalium Werte erhalten werden können, die denen nach der Methode Neubauer zahlenmäßig nahestehen und einen gewissen Schluß auf die Düngerbedürftigkeit an Kali zulassen.

Für die meisten verwendeten Böden podsoligen Charakters erwies sich der Auszug (Ausschüttelung) mit 0,2 n-Salzsäure als geeignet. Als Grenzzahl ergab sich 15 *mg* K_2O je 100 *g* Boden. Für Tschernosem bewährte sich der Auszug mit n-NH_4Cl-Lösung. Der Bodenauszug wurde in der Weise gewonnen, daß 15 *g* Boden mit 75 *ccm* der jeweiligen Lösung 1 Stde. geschüttelt wurden. Die Filtration erfolgte nach 1stündigem Absitzenlassen. Als Bestimmungsmethode für das Kalium wurde die etwas abgeänderte Kobaltinitrit-Methode verwendet.

K. Pfeilsticker[2]) berichtet über eine Methodik zur Bestimmung der jährlich verfügbaren Nährstoffmengen im Boden. Das verwendete Extraktionsmittel, mit dem eine Reihe von Bodenausschüttelungen vorgenommen wurde, ist in seiner Zusammensetzung so gestaltet, daß es der natürlichen Bodenlösung mit ihren Hauptkomponenten Calcium, organischer Substanz und Wasserstoff-Ionen nach Möglichkeit entspricht. Für das Kalium ist ein Vergleich mit der Methode Neubauer mit Gefäß- und Feldversuch angegeben.

C. Fraschina[3]) konnte zeigen, daß die Methode Dirks und Scheffer zur Bestimmung des Kaliumbedürfnisses des Bodens bei entsprechender Einteilung der Böden in kalibedürftige und kalireiche in etwa 80% der Fälle mit den Resultaten von 70 Gefäßversuchen und in etwa 75% mit denen von 45 Feldversuchen übereinstimmte. Er glaubt, daß die mit dieser Methode gewonnenen Zahlen für praktische Verhältnisse in befriedigender Weise das Düngebedürfnis wiedergeben.

G. Laufer[4]) berichtet über den Einfluß der Jahreszeit auf die Leistungsfähigkeit des Saatgutes für die Neubauer-Methode und den Ausfall der Neubauer-Untersuchung. Es wird an einer großen Anzahl von Versuchen folgendes festgestellt:

Bei gleichzeitiger Verwendung von Winter- und Sommerroggen waren die in den verschiedenen Versuchsperioden erhaltenen Nährstoffzahlen nicht immer die gleichen. Es wurden Schwankungen sowohl in der

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **34**, 196 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **35**, 53 (1934). — [3]) Landw. Jahrb. Schweiz **48**, 905 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I. 2582 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **34**, 229 (1934).

K_2O- wie auch in der P_2O_5-Aufnahme beobachtet, die außerhalb der analytischen Fehlergrenze lagen. Eine Erklärung hierfür vermag der Verfasser nicht zu geben. Es sei betont, daß die Versuchsanordnung und selbst soweit wie möglich auch die Umweltbedingungen gleichgehalten wurden. Irgendeine Beziehung zu der Arbeit von A. Kuke[1]), in der eine gewisse Abhängigkeit der Kaliumwerte von der Jahreszeit festgestellt wurde, ergab sich nicht.

Der Wassergehalt der über Branntkalk aufbewahrten Körner kann für die Höhe der Nährstoffaufnahme von Bedeutung sein.

A. Němec und H. Pohl[2]) machen Vorschläge, die Methode Dirks und Scheffer in methodischer Hinsicht zu verbessern. Es wird versucht, die Eigenfärbung der Bodenauszüge, hervorgerufen durch das Vorhandensein von organischen Substanzen, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu beseitigen. Ein Überschuß des Oxydationsmittels kann leicht durch Wasserstoffsuperoxyd entfernt werden. Es ergab sich, daß das bei Reduktion von Kaliumpermanganat entstehende Manganosalz auf die Molybdänreaktion ohne erheblichen Einfluß ist. Dagegen wird die Reaktion durch etwa noch vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd beträchtlich gestört. Der Wasserstoffsuperoxyd-Überschuß muß deshalb durch Eindampfen in jedem Falle entfernt werden.

Um die jeweilige Neuherstellung der Testlösungen zu vermeiden, wählen die Verfasser eine Vergleichslösung, die unbegrenzt haltbar ist. Diese Lösung ist ein Gemisch aus 160 *ccm* 13%iger $CuSO_4$-Lösung, 20 *ccm* einer 13%igen $Co(NO_3)_2$-Lösung und 25 *ccm* Eisessig. Je 4,5 *ccm* dieser Lösung, auf 50 *ccm* aufgefüllt, entsprechen etwa einem Test. Die Farbtiefe ist zwischen 15 und 25° C praktisch temperaturunabhängig. Bei Untersuchung, ob ohne Schaden die Zinnchlorürmenge, die zu den Trübungen der Lösung durch Zinnsäure-Ausscheidung Anlaß gibt, herabgesetzt werden kann, ergab sich, daß 0,1—0,2 *ccm* der Atkinsschen $SnCl_2$-Lösung selbst bei starker P_2O_5-Konzentration zum Hervorrufen der maximalen Blaufärbung völlig ausreichen.

J. Fořt[3]) kann zeigen, daß die colorimetrische P_2O_5-Bestimmung nach A. Němec[4]) auch bei Böden mit höherem Gehalt an Calciumcarbonat brauchbar ist.

A. und R. Sartory, J. Meyer und F. Arnold[5]) berichten über Vergleiche zwischen den Ergebnissen der Bestimmung des P_2O_5- und K_2O-Bedürfnisses nach Neubauer und nach Niklas und die Beziehung dieser Befunde zu den Gesamtnährstoffen. An der Methode Niklas wird die Wirkung steigender Bodenmengen studiert.

H. Lundegårdh[6]) befaßt sich mit der Untersuchung des Nährstoffgehaltes schwedischer Böden nach der chemo-physiologischen Methode,

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **25**, 24 (1932); vergl. diese Ztschrft. **107**, 440 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **35**, 201 (1934). — [3]) Chem. Listy Vědu Prumysl **28**, 283 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1760 (1934). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 151 (1935). — [5]) Compt. rend. **200**, 1797 (1935). — [6]) Meddelande från Centralanst. Försöksväs. jordbruksområdet Nr. 444 (1934).

die eine nahezu vollständige spektroskopische Untersuchung der Pflanze, des Bodens und des Untergrundes im Auszug mit 1%iger Citronensäure-Lösung vorsieht. Die Untersuchungen wurden zum Teil zur Kontrolle von Feldversuchen verwendet.

G. Tommasi und L. Marimpietri[1]) versuchen, der Bestimmung der P_2O_5-Bedürftigkeit des Bodens auf folgendem Wege nahezukommen:

Eine bestimmte Menge Boden wird mit steigenden Mengen einer wäßrigen Phosphatlösung versetzt; nach längerer Einwirkungszeit wird dekantiert und zentrifugiert. Dann wird der hinterbliebene Bodenrückstand mit einer dem Volumen der P_2O_5-Lösung entsprechenden Wassermenge behandelt und den gleichen Manipulationen unterworfen. In beiden Auszügen wird der Gehalt an P_2O_5 nach Denigès bestimmt. Durch Anwendung der bekannten Wrangellschen Gleichung $x = \frac{a^2}{a-b}$ und graphische Auswertung der errechneten x-Werte, bei der man auf der Ordinate die zugefügte P_2O_5-Menge und auf der Abszisse die x-Werte selbst aufträgt, läßt sich das P_2O_5-Bedürfnis ermitteln. Die Verfasser nehmen dabei an, daß in Mineralböden kein P_2O_5-Mangel mehr vorliegt, wenn $x = 5$ ist. Für Humusböden wird als Grenzwert $x = 4$ angegeben.

T. Gaarder und O. Grahl-Nielsen[2]) berichten über die Bindung und Beweglichkeit der Phosphorsäure im Erdboden. Es wird festgestellt, daß die Löslichkeit der Phosphorsäure unmittelbar abhängig ist von dem Verhältnis der Acidoide zu den Basoiden im Boden und von der Form, in der diese Körper vorliegen. Die Verfasser vertreten für die Vorgänge bei der Lösung der Phosphorsäure einen fast rein chemischen Standpunkt und können die Richtigkeit dieser Anschauungen an einem außerordentlich reichen Zahlen- und Kurvenmaterial erhärten.

A. F. Heck[3]) bestimmt das Vermögen des Bodens, Phosphorsäure in schwer verwertbarer Form zu binden, in der Weise, daß er 0,5 *g* Boden mit 0,2 *g* Monocalciumphosphat und 50 *ccm* Wasser versetzt und nach dem Eindampfen die leichtlösliche Phosphorsäure durch Extraktion mit 0,002 n-Schwefelsäure ermittelt. Durch Subtraktion dieses Wertes von der im Boden vorhandenen Gesamtphosphorsäure, vermehrt um den im Monocalciumphosphat zugesetzten Betrag, ergibt sich die gebundene Menge und damit ein Maßstab für das Phosphorsäure-Festlegungsvermögen des Bodens.

P. L. Hibbard[4]) gibt eine eingehende Betrachtung zur Frage der Schätzung des verfügbaren Bodenphosphors. Die Arbeit enthält eine eingehende Literaturzusammenstellung und berücksichtigt weitgehend ausländisches Schrifttum.

---

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung **38**, 161 (1935). — [2]) Medd. Vestlandets forstl. Forsoksstat. **5**, Nr. 4, S. 7 (1935). — [3]) Soil Science **37**, 477 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 465 (1935). — [4]) Die Phosphorsäure **4**, 530 (1934).

K. Schober[1]) berichtet über das Amalgam-Verfahren nach R. A. Herzner[2]) und seine Eignung als Methode zur Bestimmung des Düngebedürfnisses des Bodens. Es wird folgendes festgestellt:

Es ist möglich, mit Hilfe des Amalgam-Verfahrens die Summe des wasserlöslichen und des adsorptiv gebundenen Kaliums zu bestimmen. Eine Trennung beider Formen ist nicht durchführbar. Die erhaltenen Werte stimmen mit den nach P. Vageler[3]) und Margarethe v. Wrangell[4]) gewonnenen Zahlen überein.

Die Phosphorsäuremengen, die mit dem Amalgam-Verfahren gefunden werden, stimmen mit den Wrangellschen Werten ebenfalls überein, wenn die Extraktion bis zu Ende durchgeführt wird. Bei rechnerischer Ermittlung der Endwerte nach der Wrangellschen Gleichung ergibt sich keine Übereinstimmung.

Die Angabe Herzners, daß die nach seinem Verfahren bestimmten Kaliummengen den Neubauerzahlen entsprechen, wird dahingehend eingeschränkt, daß diese Übereinstimmung nur zutrifft bei jenen Böden, aus denen die Pflanze das gesamte wasserlösliche und adsorptiv gebundene Kalium aufnimmt. Bei Böden, in denen dies nicht der Fall ist, läßt sich das durch die Neubauerpflanze zurückgelassene Kalium mit Hilfe des Amalgam-Verfahrens noch entfernen und bestimmen. Der Verfasser weist grundsätzlich darauf hin, daß es nicht angängig ist, den Gefäß- und Feldversuch nach E. A. Mitscherlich zum Wertmaßstab einer chemischen Methode zu machen, da die chemischen Verfahren die Nährstoffmenge je Gewichtseinheit Boden zu erfassen versuchen, die Vegetationsmethoden dagegen die Düngerwirkung eines Nährstoffes auf den Boden prüfen.

J. Volk und E. Truog[5]) beschreiben eine Methode zur Bestimmung des schnell wirksamen Kalis im Boden. Das Verfahren besteht im Prinzip in der Bestimmung des adsorptiv gebundenen Kaliums im Auszug mit Ammonacetat unter Verwendung des Kobaltinitritverfahrens (Titration des Komplexsalzes mit Kaliumpermanganat).

G. Karay[6]) findet bei Untersuchungen über die Methode von 'Sigmond im Vergleich mit Kaliwerten nach der Methode Neubauer im Durchschnitt von 99 untersuchten ungarischen Böden ein Verhältnis von 110:100. Die Einzelwerte schwanken außerordentlich stark und lassen keine deutliche Beziehung zur 'Sigmondschen Acidität erkennen.

Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Bodens.

A. L. Schulz[7]) findet, daß die Zink-Uranyl-Methode von Kolthoff zur Bestimmung von Natrium eine Genauigkeit von 0,000005

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **34**, 360 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **19**, 93 (1931). — [3]) Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (1932). — [4]) F. Honcamp, Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre I, S. 914 (1931). — [5]) Journ. Americ. Soc. Agron. **26**, 537 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3302 (1934). — [6]) Mezögazdasági-Kutatások (ung.) **7**, 113 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 465 (1935). — [7]) Chemisat. socialist. Agric. (russ.) **8**, 61 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 775 (1935).

bis 0,000003 *g* Na zuläßt. Eine Verwendung der Methode zur Bestimmung des adsorptiv gebundenen Natriums im Boden nach der Carbonat-Methode von Gedroiz ist möglich.

C. Vasiliadis[1]) beschreibt, ausgehend von der Tatsache, daß das von K. K. Gedroiz angegebene Verfahren zur Bestimmung des adsorptiv gebundenen Natriums im Boden bei dolomitischen Typen auf Grund der Bildung von löslichen Magnesiumsalzen basischen Charakters zu hohe Werte liefert, eine neue Methode zur Natriumbestimmung im Boden.

10 *g* Boden werden durch Auswaschen mit etwa 200—250 *ccm* 80%igem Alkohol von den leicht löslichen Salzen befreit. Der Boden wird durch Überspülen mit einer warmen n-Bariumchloridlösung in ein 400 *ccm*-Becherglas gebracht. Das Volumen soll jetzt 100 *ccm* nicht übersteigen. Anschließend wird 35 min lang Wasserdampf eingeleitet. Die Dampfzufuhr muß so geregelt werden, daß im Becherglas nach Beendigung der Reaktionszeit nicht mehr als 50—60 *ccm* Kondensat entstanden sind. Nach dem Erkalten wird die Suspension in einen 250 *ccm*-Meßkolben übergeführt, mit n-Bariumchloridlösung aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 100 *ccm* in einem Becherglase auf 50—60° erwärmt unter Zusatz von 10%iger Ammoniak-Lösung und 45 *ccm* 2 n-$(NH_4)_2CO_3$-Lösung. Die Mengenverhältnisse müssen genau eingehalten werden, da das Gesamtvolumen 150 *ccm* betragen muß. Nach Filtration werden 75 *ccm* der Lösung (= 2 *g* Boden) in einer Platinschale eingedampft; man vertreibt die Ammonsalze, nimmt mit wenig warmem Wasser auf und entfernt etwaige Ausscheidungen durch Filtration. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 2 *ccm* Wasser aufgenommen und das Natrium mit 30 *ccm* des Uranyl-Fällungsreagenses als $NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9 . 6\,H_2O$ gefällt.

Der Niederschlag bleibt 3—4 Stdn. stehen und wird dann in einen Glasfiltertiegel filtriert. Jetzt wird das erstemal mit dem Reagens nachgewaschen. Dann erfolgt 5—6maliges Auswaschen mit 96%igem Alkohol. Getrocknet wird 2—3 Stdn. bei 110—120° C. 1 *mg* Niederschlag = 0,0153 *mg* Na = 0,0207 *mg* Na_2O.

Das Fällungsreagens wird hergestellt durch Mischen gleicher Teile folgender Lösungen: Lösung A. 100 *g* Uranylacetat, 60 *g* Eisessig, 1000 *g* Wasser. Lösung B. 60 *g* Magnesiumspäne, 365 *g* Eisessig, 1000 *g* Wasser.

M. L. M. Salgado[2]) berichtet über die Bestimmung der austauschfähigen Alkalibasen im Boden. Die für diesen Zweck häufig angewendeten Methoden[3]) — W. P. Kelley und S. M. Brown[4]), D. J. Hissink[5]), E. J. Russell[6]), C. J. Schollenberger und F. R.

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **35**, 257 (1934). — [2]) Soil Science **37**, 39 (1934). — [3]) Proc. of the Sec. Commission of the Intern. Soc. of Soil Science, Groningen (1926), Budapest (1929). — [4]) Calif. agr. Exp. Sta. Tech. Paper 15; vergl. diese Ztschrft. **100**, 458 (1935). — [5]) Trans. Faraday Soc. **20**, 551 (1924). — [6]) Appendix I, The Methods of Soil Analysis.

Dreibelbis[1]), A. M. Smith[2]), K. K. Gedroiz[3]) — werden kritisch besprochen. Der Verfasser ermittelt als das am besten zum Austausch geeignete Agens Ammoniumacetat, das neben den analytischen Vorzügen (leichte Entfernung durch Eindampfen der wäßrigen Lösung) noch den Vorteil der bequemen analysenreinen Herstellung hat. Für die Bestimmung des Kaliums wird die volumetrische Kobaltinitrit-Methode vorgeschlagen. Der Natriumgehalt wird aus der Differenz errechnet oder durch direkte Uranyl-Zinkacetatfällung nach H. H. Barber und I. M. Kolthoff[4]) bestimmt.

F. K. Hartmann und F. Meyer[5]) haben versucht, die in den Analysenresultaten von Salzsäure-Bodenauszügen auftretenden Schwankungen unter besonderer Berücksichtigung der Kieselsäure und des Aluminiumoxyds zu klären. Die Verfasser stellten folgendes fest: Der Salzsäureauszug ist keine exakte Methode zur Charakterisierung eines fest abgegrenzten Bodenanteils. Die Extraktion mit Salzsäure entzieht dem Boden das adsorptiv wirksame Gel-Gemenge, außerdem gehen verwittertes kaolinisches Material, unverwitterte anorganische Anteile und ein gewisser Teil der organischen Substanz in die salzsaure Lösung. Das konventionelle Verfahren ist deshalb in der Hauptsache geeignet, vergleichende Schlüsse zu vermitteln.

Die verschiedenen analytischen Ausführungsformen des Salzsäureauszuges unterscheiden sich in der Hauptsache durch die Konzentration der angewendeten Salzsäure sowie durch das Verhältnis zwischen Säuremenge und Boden und durch die Dauer der Einwirkung. Die verschiedenen Ausführungsformen führen selbstverständlich zu verschiedenen Resultaten. Es konnte festgestellt werden, daß selbst bei der gleichen Methode (angewendet wurde die Methode der Preußischen Geologischen Landesanstalt) die Reproduzierbarkeit der Werte nicht den üblichen Anforderungen genügte. Diese mangelnde Reproduzierbarkeit konnte z. T. erklärt werden durch geringfügige Schwankungen in der Kochdauer und durch die ausschließliche Verwendung heißer Salzsäure, die nach Erfahrungen von H. und W. Biltz[6]) bei Silicaten die Bildung dichter und wenig durchlässiger Kieselsäure fördert und ein Medium schafft, das sehr wohl imstande ist, Teile der Untersuchungssubstanz durch mechanische Einhüllung reaktionsunfähig zu machen. Die Verfasser machen zur Methodik der Preußischen Geologischen Landesanstalt[7]) folgende Abänderungsvorschläge: Das Verhältnis Boden: Salzsäure (D 1,15) wird wie 80 *g*:160 *ccm* gewählt (die Landesanstalt schreibt vor, die je nach Bodenart schwankende Einwage von 10,25 oder 50 *g* mit 100 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,15) zu versetzen). Während des Kochens vermeidet man schnelles Verdampfen und die damit verbundene Volumenänderung durch einen Luftkühler. Die Kochzeit

[1]) Soil Science **30**, 161 (1930); vergl. diese Ztschrft. **100**, 458 (1935). — [2]) Journ. Agr. Sci. **19**, 524 (1929). — [3]) Chemische Bodenanalyse (1926). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1625 (1928); vergl. diese Ztschrft. **76**, 470 (1929). — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **36**, 196 (1934). — [6]) Ausführung quantitativer Analysen, S. 360 (1930). — [7]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **11**, 276 (1928).

von 1 Stde. wird in der Form präzisiert, daß der Anfangspunkt des Kochens von dem Augenblick an gerechnet wird, wo der Kolbeninhalt anfängt hochzuschäumen. Nach Ablauf der Kochzeit ist so schnell wie möglich zu filtrieren. Bewährt hat sich eine Membranfiltereinrichtung (Filter grob Nr. 8—12).

Über die Verwendung kalter Salzsäure, vielleicht in Form einer entsprechenden Vorbehandlung, sollen noch weitere Versuche angestellt werden, über die später berichtet wird.

J. S. Joffe und L. T. Kardos[1]) berichten über Untersuchungen zur Bestimmung des Titans im Boden. Es hat sich gezeigt, daß beim Sodaaufschluß nicht alles vorhandene Titan in Lösung geht, sondern in wechselndem Umfange ein gewisser Teil im Kieselsäurerückstand verbleibt. Nach der Methode von W. F. Hillebrand wird in demselben Tiegel, der den gewogenen Kieselsäurerückstand enthält, der Niederschlag der Sesquioxyde zur Bestimmung gebracht, der Tiegelinhalt mit Kaliumbisulfat verschmolzen und in der Lösung der Schmelze Titandioxyd mit Wasserstoffsuperoxyd nach Ansäuern mit Schwefelsäure colorimetrisch bestimmt. Um eine Korrektur für den Wert der Sesquioxyde und der Kieselsäure zu erreichen, bestimmen die Verfasser sowohl im Kieselsäurerückstand als auch in einem aliquoten Teil der Sesquioxydlösung das Titan getrennt und korrigieren beide Werte um den gefundenen Betrag.

Beim Vorliegen einer salzsauren Bodenlösung zur Titanbestimmung ist es ratsam, durch Überführung des EisenIII-chlorids in das schwächer gefärbte EisenIII-sulfat die beim Colorimetrieren nicht erwünschte Eigenfärbung der Lösung abzuschwächen. In diesem Falle kann direkt in der Ausgangslösung colorimetriert werden, ohne die Sesquioxyde abzutrennen und wieder aufzulösen.

R. Rinne[2]) macht Vorschläge über die Vornahme der quantitativen Fällung von Aluminium als Aluminiumhydroxyd in geringen Konzentrationen und teilt seine Erfahrungen über die Höhe des Ammoniumhydroxyd- und Ammoniumchloridzusatzes, die Art der zu verwendenden Filter, die Menge des Waschwassers usw. mit.

N. Gaudenzi[3]) beschreibt ein elegantes titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Calcium- und Magnesiumoxyd in Böden. Nach dieser Methode werden Calcium und Magnesium zusammen mit Oxalsäure und Ammoniumarsenatlösung ausgefällt; der abgetrennte und ausgewaschene, aus Calciumoxalat und Magnesiumammoniumarsenat bestehende Niederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Durch Titration mit Kaliumpermanganat-Lösung wird die Calciummenge bestimmt. In der gleichen Lösung wird dann nach Zugabe von Kaliumjodid durch Titration mit Thiosulfat der Gehalt an Magnesium ermittelt.

Weitere Angaben über die Magnesiumbestimmung in salzsauren

[1]) Soil Science **38**, 241 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **39**, 278 (1935). — [3]) Ann. R. Staz. sperim. Agraria. Modena. (N.S.) **3**, 181 (1932/34); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 425 (1935).

Bodenauszügen nach der Oxin-Methode machen H. J. Hardon und W. Wirjodihardjo[1]).

A. Quartaroli[2]) weist bei Untersuchungen über die Bestimmung des löslichen Kalkes und Magnesiums im Boden nach seiner Mikromethode[3]) auf die Bedeutung des Kalk-Magnesium-Verhältnisses nach O. Loew hin.

Bestimmung der Bodenreaktion und des Kalkzustandes. J. G. Maschhaupt und J. ten Have[4]) haben über den Kalkzustand holländischer toniger Böden gearbeitet und teilen eine Methodik zur Bestimmung des Sättigungsgrades mit. Die Verfasser gehen aus von der Tatsache, daß bei vielen Methoden zur Bestimmung des Sättigungsgrades, insbesondere des T—S-Wertes, derjenige Punkt, an dem die zugesetzte Base mit der Bodenmenge im Gleichgewicht ist, nicht einwandfrei charakterisiert werden kann, sondern durchaus von der absoluten Menge der Base bezw. von der Absorptionsfähigkeit des Bodens abhängig ist. Besonders wurde dieser Mangel bei der von den Verfassern bislang benutzten Methode von H. B. Hutchinson und K. Mc Lennan[5]) festgestellt.

Als Sättigungspunkt für den Boden wählten die Verfasser den Punkt, an dem Calciumcarbonat von den adsorptiven Kräften des Bodens nicht mehr zerlegt wird, was im allgemeinen auch den natürlichen Verhältnissen entsprechen wird.

Für die Bestimmung des T—S-Wertes wird folgende Vorschrift angegeben:

10—20 *g* Boden werden in einer Flasche mit 400 *mg* reinem präzipitierten Calciumcarbonat und 12—18 *ccm* Wasser zu einem Brei verrührt. Das Gemisch bleibt unter gelegentlichem Umrühren zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Danach wird in einem Wassertrockenschrank bei 98° C getrocknet. Nach Zusatz von etwa 20 *ccm* Wasser wird aus den Restcarbonaten mit 5 *ccm* Eisessig oder 8 *ccm* 25%iger Salzsäure die Kohlensäure freigemacht und im Scheiblerschen Apparat bestimmt. Durch einen blinden Versuch wird festgestellt, welches Volumen das aus 400 *mg* Calciumcarbonat entwickelte Kohlendioxyd bei dem jeweiligen Druck und der jeweiligen Temperatur einnimmt. Aus der Volumendifferenz beider Bestimmungen läßt sich auf die vom Boden aus dem Carbonat aufgenommene Calciummenge schließen. Dieser Wert, angegeben in Milligrammäquivalenten je 100 *g* Boden, entspricht dem Wert T—S.

Für den Fall, daß der Boden einen natürlichen Calciumcarbonatvorrat hat, muß diese Menge natürlich berücksichtigt werden.

Für die S-Bestimmung wurde die Methode der absoluten Neutralisation von H. Kappen[6]) herangezogen. Das Verfahren wurde in der

[1]) Chem. Weekbl. **31**, 662 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1112 (1935). — [2]) Annali Chim. Appl. **24**, 458 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1606 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 55 (1936). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **35**, 146 (1934). — [5]) Journ. Agr. Sci. **7**, 91 (1915—1916); vergl. auch diese Ztschrft. **57**, 58 (1918). Chem. News **110**, 61 (1914). — [6]) Die Bodenacidität, S. 169 (1929).

Weise abgeändert, daß das Verhältnis Boden: Salzsäure, das nach Kappen 25 *g* Boden: 150 *ccm* 0,1 n-Salzsäure beträgt, auf 5 *g* Boden: 100 *ccm* Salzsäure erweitert wurde. Auf diese Weise gelang es, das sich zwischen Boden und Salzsäure einstellende Gleichgewicht in der Weise zu verlagern, daß bei einmaliger Extraktion für S 95% des Endwertes, der bei mehrfacher Extraktion gefunden wird, erhalten wurde.

S. Mautner[1]) hat den Reaktionsmechanismus und die Gleichgewichtsverhältnisse bei Ermittlung der hydrolytischen und der Austausch-Acidität untersucht. Es wird festgestellt, daß grundsätzliche Unterschiede in den verschiedenen Aciditätsformen nicht bestehen. Die Formen der Acidität sind lediglich verschiedene Äußerungen der Untersättigung. Unter geeigneten Voraussetzungen (keine Trennung der festen von der flüssigen Phase und wohldefinierte End-p_H-Werte) besteht weitgehende Identität. Bei Böden mit Carbonatgehalt sind jegliche Aciditätswerte mehr oder weniger getrübt. Der Verfasser vertritt die Ansicht, daß es bei üblicher Bestimmung der verschiedenen Aciditätsformen nicht möglich ist, sicher auf die benötigte Kalkmenge für den Boden zu schließen; er hält deshalb ganz allgemein die Angabe der von Hissink formulierten Gleichung $V = \frac{100 \cdot S}{T}$ für angebracht.

(V = Sättigungszustand des Bodens; S = Menge der im Boden vorhandenen, adsorptiv gebundenen Basen; T = Menge der Basen, die der Boden unter bestimmten Umständen adsorptiv binden kann.)

P. Köttgen[2]) weist darauf hin, daß die p_H-Messung nicht in allen Fällen ein ausreichendes Kriterium für die Reaktionsverhältnisse eines Bodens ist. Er kann mit Hilfe der Elektro-Ultrafiltration (E.U.F.) an einem Niederungsmoorboden vom p_H-Wert 5,6 zeigen, daß trotz der niedrigen p_H-Zahl der Basenbetrag etwa das 10fache der gebundenen Säuremenge ausmacht. Während bei der E.U.F. die Säuren sich in kurzer Zeit erschöpften, ergaben sich für die basischen Bestandteile Kurven, die großen Überschuß anzeigten, der zweifellos aus Calciumcarbonat stammte, das durch mechanische Umhüllung mit Humusstoffen im Boden selbst nicht in Reaktion treten konnte.

Im Anschluß an frühere Arbeiten[3]) berichtet G. Deines[4]) über Untersuchungen zur Klärung der theoretischen Grundlagen der elektrometrischen Titration von Waldbodensuspensionen mit dem Ziel, einen gesicherten Ausdruck für den S-Wert zu finden. Im Vergleich mit anderen Verfahren, die z. T. für die Verwendung bei forstlichen Böden sinngemäß abgeändert wurden, und unter weitgehender rechnerischer Kritik der analytisch gefundenen Zahlen werden entsprechende Wege zur Bestimmung des S- und T—S-Wertes in forstlich genutzten Böden gezeigt.

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **34**, 209 (1934). — [2]) Die Phosphorsäure **4**, 219 (1934). — [3]) G. Deines und R. Kleinschmit, Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **25**, 257 (1932); vergl. diese Ztschrft. **100**, 463 (1935). Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **28**, 67 (1933); A **31**, 303 (1933); A **32**, 141 (1933); vergl. diese Ztschrft. **107**, 446 (1936). Forstl. Wochenschrft. Silva **20**, 393 (1932). Arch. f. Mikrobiol. **4**, 271 (1933). Forstarchiv **10**, 3 (1934). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **36**, 156 (1934).

E. A. Fieger, J. Gray und J. F. Reed[1]) teilen ein Verfahren zur Bestimmung der austauschfähigen Basen durch Ersatz gegen das zweiwertige Kupfer-Ion mit. Die Methodik beruht auf folgender Grundlage: Der Boden wird mit einer Lösung von KupferII-nitrat behandelt. Nach einer genügenden Einwirkungszeit (24 Stdn.) wird durch einen Goochtiegel filtriert, mit Alkohol nachgewaschen, um Kupferverluste aus dem Absorptionskomplex zu vermeiden, das Filtrat auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt und in einem aliquoten Teil das Kupfer bestimmt. Die Differenz zwischen dem Kupfergehalt der Ausgangslösung und demjenigen der Lösung nach der Behandlung mit dem Boden (in entsprechender Weise unter Berücksichtigung der Verdünnung umgerechnet) kann als Maßstab für die Menge der adsorbierten Kationen gelten. Die Kupferbestimmung wird elektrolytisch vorgenommen. Die Verfasser fanden gute Werte bei einer Stromstärke von 1—1,5 Ampère und einer Spannung von 5 Volt.

In der entkupferten Lösung kann mit den üblichen analytischen Methoden noch eine Trennung der einzelnen ausgetauschten Kationen vorgenommen werden.

Die erhaltenen Werte sind in gewissen Grenzen abhängig von der Reaktion. Der Austausch vollzieht sich nach stöchiometrischen Grundsätzen. Es werden für eine Reihe von Böden verschiedener Herkunft Belegzahlen angeführt.

J. Lavollay[2]) macht gewisse Abänderungsvorschläge für die Bestimmung der austauschfähigen Gesamtbasen nach A. Fieger, J. Gray und J. F. Reed. Der Verfasser stellt fest, daß beim Ersatz der adsorbierten Kationen des Bodens gegen das zweiwertige Kupfer-Ion außer der reinen Umtauschreaktion Nebenreaktionen durch Bildung unlöslicher Kupfersalze, besonders bei Vorhandensein von Calciumcarbonat, nicht zu vermeiden sind und daß die Höhe dieser Kupferfestlegung ganz besonders von der Einwirkungszeit abhängig ist. Es wird deshalb empfohlen, das in üblicher Weise aus dem Kupfernitrat eingetauschte $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion durch Natriumacetat wieder in Freiheit zu setzen, da nach Ansicht des Verfassers in diesem Falle nur das in austauschfähiger Form vorhandene Kupfer in Lösung geht, während die etwa gebildeten unlöslichen Kupferverbindungen an der Austauschreaktion unbeteiligt bleiben. Die Kupferbestimmung erfolgt nicht elektrolytisch, sondern mit Hilfe der Oxychinolin-Methode. Die angeführten Belegzahlen zeigen brauchbare Übereinstimmung.

V. Neugebauer[3]) hat den Einfluß der Filter auf die Reaktionswerte von Filtraten der colorimetrischen Reaktionsmessungen studiert. Seine Erfahrungen sind folgende:

Grundsätzlich muß die durch Filtrierpapier hervorgerufene Säureaktivierung bei colorimetrischen Messungen der Bodenreaktion beachtet werden. Beim Filtrieren von neutralem destillierten Wasser ist der Säure-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 281 (1934). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **17**, 229 (1935). — [3]) Bull. Soc. chim. Yougoslavie **5**, 73 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3975 (1935).

fehler geringfügig. Werden jedoch Kaliumchloridlösungen verwendet, so kann ein erhebliches Absinken der p_H-Werte beobachtet werden. Ein Filter läßt sich von seinen sauren Eigenschaften nur durch mehrfaches Auswaschen mit KCl-Lösung befreien. Aus diesem Grunde erscheint es zweckmäßig, die ersten drei bis vier Filtratanteile von KCl-Auszügen zu verwerfen. Die qualitativen Filter von Schleicher und Schüll (Nr. 597) und Nägel zeigten keine Versauerungserscheinungen und erwiesen sich bei der Behandlung sowohl mit Wasser wie mit Kaliumchloridlösung als nahezu neutral.

V. Gössl[1]) empfiehlt für die Bestimmung der p_H-Werte für forstliche Zwecke die Verwendung des Foliencolorimeters nach Wulff; für landwirtschaftliche Zwecke hält er das Verfahren von Kühn (Bromkresolgrün, Chlorphenolrot und Bromthymolblau unter Klärung der Suspension mit Bariumsulfat) für am meisten geeignet.

J. di Gleria[2]) berichtet über elektrometrische Messungen mit der Wasserstoffelektrode, die nach seiner Ansicht die zuverlässigsten Werte liefert, der Chinhydron-, der Antimon- und der Glaselektrode.

Bestimmung der organischen Bestandteile des Bodens.

Über die Bestimmung der organischen Substanz hat G. Pichard[3]) gearbeitet. Es wird angegeben, daß es unter geeigneten Bedingungen möglich ist, die organische Substanz im Boden zu bestimmen, ohne daß die Carbonate entfernt werden, wie von A. Müntz und E. Lainé[4]) (verdünnte Salzsäure zur Entfernung des Carbonates), R. Warington und W. A. Peake[5]) (schweflige Säure), G. Loges[6]), F. Terlikowsky, S. Sozański und B. Nowicki[7]) (Phosphorsäure) vorgeschlagen worden ist. Der Verfasser zeigt an Verbrennungen von Rohrzucker unter Zusatz von gewissen Mengen Calciumcarbonat, daß das Verfahren nach Dennstedt geeignet ist, organische Körper in Gegenwart dieser Verbindung so zu verbrennen, daß eine thermische Dissoziation des Carbonates nicht störend in Erscheinung tritt.

Es darf bei Anwendung dieses Verfahrens während der Phase der Vergasung des Materials nicht über 400° C erhitzt werden; der Sauerstoffstrom beim zweiten Durchleiten muß etwa 3mal so stark sein wie beim ersten Durchgang. Anschließend wird die Temperatur auf 460° erhöht und die Sauerstoffzufuhr auf etwa $^1/_8$ der Geschwindigkeit des zweiten Durchganges ermäßigt. Dann läßt man bis auf etwa 200° abkühlen, um etwa doch zersetztem Calciumcarbonat Gelegenheit zur Rückbildung zu geben, und beendet die Verbrennung in üblicher Weise unter Vermeidung höherer Temperaturen als 440°.

V. Subrahmanyan, Y. V. Narayanayya und K. Bhagvat[8])

---

[1]) Sborník Masarykovy Akad. Práce **8**, Nr. 1, 1 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3822 (1934). — [2]) Mezögazdasági-Kutatásak **8**, 38 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 110 (1935). [3]) Bull. soc. chim. de France **2**, [5], 1591 (1935). — [4]) Recherches sur la nitrification intensive, S. 9 (1908). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **13**, 2096 (1880); vergl. diese Ztschrft. **20**, 581 (1881). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **22**, 619 (1883). — [7]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **23**, 115 (1932). — [8]) Journ. Indian Inst. Sci. A **17**, 197 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 110 (1935).

bestimmen die organische Substanz im Boden durch Verbrennung mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure. Das entwickelte Kohlendioxyd wird in 2—3 n-Kalilauge (CO_2-frei) aufgefangen, das gebildete Kaliumcarbonat wird mit Bariumchlorid ausgefällt und die übrig gebliebene Kalilauge zurücktitriert.

Chloride stören die Bestimmung, so daß die Cl-Ionen vorher durch Fällung beseitigt werden müssen.

J. E. Adams[1]) beschreibt eine Apparatur für die nasse Verbrennung von Böden, die besondere konstruktive Einzelheiten enthält, die auch an Hand einer Reihe von schematischen Zeichnungen kenntlich gemacht werden. Einzelheiten ergeben sich aus dem Original.

S. Martin und G. Griffith[2]) berichten über die nasse Verbrennung des Kohlenstoffs in Böden nach Hardy. Das Verfahren von Hardy wird den jeweiligen Anforderungen durch kleine Abänderungen angepaßt.

C. R. H. Iyer und R. Rajagopalan[3]) weisen darauf hin, daß eine Verbindung zwischen der Gesamtstickstoff-Bestimmung im Erhitzungsrückstand der nassen Verbrennung mit der Kohlenstoffbestimmung in einer Probe zu Schwierigkeiten führt, da beide Bestimmungsarten für ihren spezifischen Reaktionsablauf eine grundverschiedene Behandlungsweise der Probe erfordern. An Beispielen kann gezeigt werden, daß eine Stickstoffbestimmung in organischem Material bei Anwendung von stark oxydierenden Mitteln unter Einhaltung besonderer Bedingungen (Art und Dauer des Erhitzens, Zusatz von Reduktionsmitteln nach erfolgtem Aufschluß zur Zerstörung noch vorhandener Chromsäure usw.) möglich ist.

A. Sreenivasan[4]) beschäftigt sich mit der Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Boden unter besonderer Berücksichtigung der Vorgänge bei reichlichem Vorhandensein von Nitratstickstoff. Es ergibt sich folgendes: Reduktion des Nitratstickstoffs in sauren Lösungsmitteln vor dem schwefelsauren Aufschluß führt bei Anwesenheit von größeren Salpetermengen zu Werten, die infolge unvollständiger Reduktion zu niedrig sind.

Im sauren Medium sind durch die Reduktion der Salpetersäure die Bedingungen für ein Auftreten von salpetriger Säure gegeben, wodurch besonders bei Anwesenheit von Körpern mit NH_2-Gruppen größere Stickstoffverluste durch Reagieren der salpetrigen Säure mit diesen Verbindungen entstehen. Dieser Fall tritt besonders dann ein, wenn Nitrate in Gegenwart von Eiweiß und seinen Abbau- und Spaltungsprodukten reduzierend behandelt werden.

Die Salicylsäure-Methode (Bildung von Nitrokörpern) nach M. Jodlbauer[5]) gab niedrige Werte, besonders in Gegenwart von Wasser.

Die Reduktion mit Ferrum reductum führte zu brauchbaren Resultaten, ist jedoch analytisch unbequem, da sie an gewisse enge Bedingungen gebunden ist, eine relativ große Eisenmenge benötigt und die Destillation

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 277 (1934). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 234 T (1935). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 341 T (1935). — [4]) Journ. Indian Inst. Sci. A **18**, 25 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **26**, 92 (1887).

auf Grund des Vorhandenseins von großen Mengen Eisenhydroxyd durch unruhiges Kochen der Lösung erschwert wird.

Der Verfasser kann zeigen, daß eine Reduktion der Nitrate mit Devardalegierung in alkalischer Lösung (4%iger Kalilauge) bei Zimmertemperatur zu brauchbaren Zahlen führt, wenn Ammoniakverluste durch eine Säurevorlage vermieden werden. Die in der Vorlage befindliche verdünnte Schwefelsäure wird vor dem Aufschluß der organischen Substanz in den Reaktionskolben zurückgegeben und das darin gebundene Ammoniak auf diese Weise mitbestimmt. Die Analysenvorschrift ist folgende:

5 *g* Boden werden in einen Kjeldahlkolben gebracht, 20 *ccm* einer 4%igen Kalilauge und 0,5—1 *g* Devardalegierung zugesetzt. Der Hals der Flasche wird mit einem Bausch aus Glaswolle, die mit 5—6%iger Schwefelsäure getränkt ist, verschlossen. Nach einer Einwirkungszeit von 1½—2 Stdn. bei Zimmertemperatur wird die Glaswolle mit Wasser ausgewaschen, um die hier entstandene Menge Ammonsulfat in den Reaktionskolben zurückzubringen. Dann werden etwa 20 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzugefügt; unter Beigabe von etwa 5 *g* Kaliumsulfat und 0,5 *g* $CuSO_4.5\,H_2O$ findet nun der übliche Aufschluß statt.

K. Simon[1]) berichtet über nach neueren Gesichtspunkten angestellte Untersuchungen an Humusstoffen. Für die Huminsäuren wird eine praktische und begriffliche Abgrenzung angegeben. Für die Rotteprodukte der Lignine, die von den Huminsäuren durchaus zu unterscheiden sind und keine Endprodukte der Humifizierung darstellen, wird die Bezeichnung „Humo-Lignin", für ungefärbte Rotteprodukte gewisser Herkunft die Bezeichnung „Humo-Cellulose" vorgeschlagen. Unter dem Sammelbegriff „Fulvosäuren" faßt der Verfasser die im Fortgang der Rotte entstehenden verhältnismäßig löslichen Humusstoffe zusammen. Die Wechselwirkungen zwischen Humus und Mineralstoffen sind nach Ansicht des Verfassers nicht nur Oberflächenerscheinungen, sondern teilweise chemische Umsetzungen.

Bestimmung der mechanischen Zusammensetzung des Bodens.

E. Jung[2]) veröffentlicht Untersuchungen zur Bestimmung der amorphen, wasserhaltigen, anorganischen Kolloidsubstanzen von Verwitterungsböden der humiden Zone. Als Lösungsmittel wurden Pufferlösungen aus Weinsäure mit ihren Salzen verwendet, die eine nur wenig saure Reaktion haben. Bei Untersuchung einiger forstlicher Böden konnten deutliche Unterschiede im anorganischen Kolloidanteil zwischen Braunerden und podsolierten Böden festgestellt werden.

A. Th. Tjulin[3]) berichtet über die Peptisationsanalyse der Bodenkolloide.

G. J. Bouyoucos[4]) findet beim Vergleich der Pipetten-Methode mit der Hydrometer-Methode in der mechanischen Bodenanalyse für

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **34**, 144 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **35**, 37 (1934). — [3]) Kolloid-Ztschrft. **70**, 207 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 906 (1935). — [4]) Soil Science **38**, 335 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1918 (1935).

die Tonfraktion von 0,005 *mm* übereinstimmende Werte. Bei geringerer Teilchengröße ist die Übereinstimmung bei manchen Bodenarten nicht sehr groß.

L. Wolf, H. Schlatter und W. Jung[1]) beschreiben ein kombiniertes Sieb- und Schlämm-Verfahren zur Abtrennung der Teilchen $< 0{,}05$ von denen $> 0{,}05$ *mm*; außerdem wird es ermöglicht, die Fraktion über 0,05 in drei Unterfraktionen (Grobsand 2—0,2 *mm*, Feinsand 0,2—0,1 *mm* und Staubsand 0,1—0,05 *mm*) zu zerlegen.

Die Bestimmung wird in einer besonderen Schlämmzentrifuge ausgeführt, die mehrere Siebtrommeln in konzentrischer Anordnung enthält. Eine gewisse Fehlerquelle besteht darin, daß die Teilchen dieser Größenordnung nicht immer eine regelmäßige Form haben und auf Grund dieser Formverschiedenheit beim Sieben Unregelmäßigkeiten verursachen, die abhängig sind von der Lage der Teilchen zur Sieböffnung. Im allgemeinen werden jedoch bei stets gleichmäßiger Handhabung der Siebapparatur in Parallelbestimmungen höchstens Abweichungen von etwa 3% erhalten, eine Genauigkeit, die für praktische Belange völlig ausreicht.

O. Wehrmann.

Über die colorimetrische Ammoniakbestimmung in kleinen Substanzmengen haben F. Alten und E. Hille[2]) berichtet. Die von F. Alten, H. Weiland und E. Hille[3]) bereits früher veröffentlichte Methode ergab durchschnittlich etwas höhere Werte als die Kjeldahlmethode. Diese höheren Werte der colorimetrischen Methode entstanden dadurch, daß die Analysenlösungen noch Stoffe enthielten, die eine Ausscheidung bezw. Koagulation des Oxyquecksilberammoniumjodids hervorriefen, wodurch die in der Küvette befindliche Farblösung das durchfallende Licht stärker absorbierte, als dies bei reinen Farblösungen der Fall ist oder infolge des Tyndallphänomens seitlich ablenkte. Die auf diese Weise verringerte Lichtdurchlässigkeit täuschte dann höhere Stickstoffgehalte vor. Diese Fehlerquelle kann nun vermieden werden, wenn man den Analysenlösungen ein Schutzkolloid beifügt. Als besonders geeignet für diese Zwecke hat sich Gummi arabicum erwiesen. Die von Alten und Hille verbesserte Analysenvorschrift zur colorimetrischen Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen lautet:

A. Reagenzien: 1) Konz. Schwefelsäure. 2) Perhydrol. 3) Thymolphthalein: 0,01 n-Natronlauge wird mit dem Farbstoff gesättigt und vom Ungelösten abfiltriert. 4) Boratpuffer vom p_H-Wert 10,5 nach Sørensen: 5,3 Teile Borat nach Sørensen werden mit 4,7 Teilen 0,1 n-Natronlauge gemischt. Zur Herstellung der Boratlösung werden 12,404 *g* Borsäure in 100 *ccm* carbonatfreier n-Natronlauge gelöst und mit destilliertem Wasser zu 1 *l* aufgefüllt. 5) 0,5 n-Natronlauge. 6) 1%ige Gummi arabicum-Lösung; die Lösung wird 5—10 min im Sieden gehalten und nach dem Erkalten durch ein Faltenfilter filtriert. Der Zusatz zu den Versuchs-

[1]) Bodenkundl. Forschungen II, Nr. 3, 220 (1931). — [2]) Angew. Chem. **48**, 137 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **33**, 129 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 306 (1935).

lösungen muß innerhalb 1 Stde. nach dem Titrieren erfolgen. 7) Neßlersches Reagens.

B. Ausführung der Analyse: Von der zu untersuchenden Substanz werden je nach Stickstoffgehalt 20—50 *mg* in ein trockenes 50 *ccm*-Meßkölbchen aus Jenaer Glas gebracht und nach Zugabe einiger Körnchen Kaliumsulfat mit 3 *ccm* konz. Schwefelsäure übergossen. Man läßt jetzt unter ständigem Umschwenken tropfenweise 1½—2 *ccm* Perhydrol hinzufließen, wobei eine heftige Reaktion eintritt. Dann erhitzt man unter dem Abzug den Kolben in schräger Lage über kleiner, freier Flamme, bis die nach kurzer Zeit eintretende Braunfärbung vollkommen verschwunden ist, was in der Regel 35—45 min erfordert. Man nimmt nun das Kölbchen von der Flamme und füllt es nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Von seinem Inhalt pipettiert man 2—5 *ccm* in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen, gibt 1 *ccm* Thymolphthaleinlösung hinzu und neutralisiert vorsichtig mit 0,5 n-Natronlauge. Die Lösung wird jetzt mit 20 *ccm* Boratpuffer und 10 *ccm* Gummi arabicum-Lösung versetzt, gut durchgeschüttelt und fast bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Erst jetzt fügt man 2 *ccm* Neßlersches Reagens hinzu, füllt ganz bis zur Marke auf und schüttelt nochmals gut durch. Nach ½ Stde. kann man mit dem Colorimetrieren beginnen. Gleichzeitig wird ein Blindversuch angesetzt, der die gleichen Mengen Schwefelsäure, Perhydrol und Kaliumsulfat enthält; hiervon wird dasselbe Volumen wie bei den Versuchslösungen abpipettiert und in gleicher Weise angefärbt. Diese Lösung dient beim Colorimetrieren als Kompensationslösung. Außerdem sind von einer Ammoniumsulfat-Standardlösung 2—3 Konzentrationen zur Festlegung der jeweils gültigen Eichkurve mit anzufärben. F. Neumüller.

Futtermittel. Über die Bestimmung von Gesamtschwefel und Sulfatschwefel in Futtermitteln berichten H. E. Woodman und R. E. Evans[1]). Die Methode wird wie folgt durchgeführt: *Gesamtschwefel:* 1 *g* der feingepulverten Probe wird mit Natriumsuperoxyd in der Bombe verbrannt. Die Schmelze wird in etwa 500 *ccm* Wasser gelöst, die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und auf etwa 200 *ccm* eingedampft. Das Eisen wird sodann mit Ammoniak abgeschieden und im Filtrat nach dem Ansäuern das Sulfat wie üblich mit Bariumchlorid ausgefällt. *Sulfatschwefel:* 8 *g* der feingepulverten Probe werden im 500 *ccm*-Kolben mit 200 *ccm* verdünnter Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure + 4 Vol. Wasser) 24 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln auf 80° C erwärmt. Hierauf wird filtriert und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat 500 *ccm* beträgt. 300 *ccm* dieser Lösung werden zum Sieden erhitzt und dann mit 10 *ccm* 25%iger Bariumchloridlösung gefällt. Die Verfasser haben eine Reihe wichtiger Futtermittel nach dieser Methode untersucht und die erhaltenen Werte veröffentlicht.

Einen Beitrag zur Bestimmung des Rohfettes in Futter-

[1]) Journ. of agric. Science **23**, 459 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1800 (1933).

mitteln liefern U. Weidmann und A. Metzger[1]). Die Methode von J. C. Berntrop[2]) zur Bestimmung des Rohfettes wurde von der Holländischen Untersuchungsanstalt für Futtermittel in Wageningen[3]) abgeändert. Die neue *Untersuchungsvorschrift* lautet: 5 *g* Substanz werden mit 100 *ccm* 10%iger Salzsäure in einem Kolben mit Rückflußkühler oder in einem Becherglas, das mit einem Uhrglas bedeckt ist, etwa 1 Stde. gekocht, bis die Hauptmasse der Substanz gelöst ist. Erfolgt das Erhitzen über freier Flamme, so ist es vor allem bei mehligen Produkten notwendig, am Anfang den Kolben zu schütteln oder ihn zuerst 1 Stde. in ein kochendes Wasserbad zu stellen, um ein Anbacken zu verhüten, und erst danach 1 Stde. über freier Flamme zu erhitzen. Man kühlt die dunkel gefärbte Flüssigkeit auf Zimmertemperatur ab und filtriert durch ein nasses, fettfreies Filter unter Anwendung der Saugpumpe. Der Rückstand auf dem Filter wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die saure Reaktion verschwunden ist. Das Filter mit dem Rückstand wird nach 1stündigem Vortrocknen im Gastrockenschrank (die Verfasser trockneten 3 Stdn. im Wassertrockenschrank) auf gewöhnliche Weise in einem Extraktionsapparat mit trockenem, alkoholfreiem Äther extrahiert. Bei fettreichen Sorten von Fleischmehl, Tierkörpermehl, Fischmehl, Lebermehl, Garnelen- und Seesternmehl werden 5 *g* Substanz nach vorherigem Vortrocknen im Gastrockenschrank 1—2 Stdn. mit Äther extrahiert; erst dann wird der Rückstand wie oben beschrieben behandelt.

Die Verfasser haben nun in einer Anzahl Futtermitteln das Rohfett vergleichsweise sowohl nach dem üblichen Soxhletschen Ätherextraktionsverfahren als auch nach der holländischen Methode bestimmt. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß das modifizierte Verfahren nach Berntrop durchweg bedeutend höhere Werte liefert; die Gehaltsunterschiede betragen mitunter 200—300%.

Die Schriftleitung der Chemiker-Zeitung weist nun darauf hin, daß bei Änderung der Versuchsbedingungen sich auch der Begriff „Rohfett" verschiebt[4]). Das ist ohne weiteres an folgendem Beispiel ersichtlich: Bestimmt man in einem Knochenfett das „Fett" nach der üblichen Soxhletschen Methode, so ergibt sich ein „Fettgehalt", der die als Erdalkaliseifen vorhandenen Fettsäuren entweder gar nicht oder nur z. T. enthält, während man bei Anwendung der Salzsäure-Methode die verseifbare Substanz einschließlich der an Erdalkali gebundenen Fettsäuren findet. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Präparaten, bei denen die Fett- und Ölteilchen von Begleitsubstanzen (Eiweiß, Stärke usw.) teilweise umhüllt sind. Auch hier wird die Salzsäuremethode höhere Werte geben, da durch den Einfluß der sauren Hydrolyse die umhüllten Fett- und Ölteilchen erst freigelegt und dem Äther zugänglich gemacht werden. Es ist aber nicht angängig, einen Ätherextrakt als „Fett" zu bezeichnen, ehe man nicht geprüft hat, ob es sich

[1]) Chem. Ztg. **57**, 363 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 61 (1904). — [3]) Methoden van Onderzoek aan het Rijkslandbouwproefstation voor Veevoederonderzoek te Wageningen 1920, S. 9. — [4]) Siehe auch die Einheitsmethoden der „Wizöff" 1930, S. 34.

bei der extrahierten Substanz tatsächlich um fettartige Körper (Glyceride + freie Fettsäuren) handelt.

Über die Verwendung einer Selen-Mercurioxyd-Kombination bei der Stickstoffbestimmung in Futtermitteln veröffentlicht L. V. Taylor jun.[1]) eine Arbeit, die über den Wirkungswert dieser Kombination als Katalysator im Gegensatz zu Mercurioxyd und zu Selen allein Aufschluß gibt. Der Verfasser hat zu diesem Zweck eine Anzahl Stickstoffbestimmungen ausgeführt, wobei die Aufschlußzeit jeweils 30, 45, 60 und 90 min betrug. Die übrigen Versuchsanordnungen waren die gleichen wie bei der Kjeldahl-Methode, d. h. zu 1,0 *g* Substanz gibt man die übliche Menge Schwefelsäure und Natriumsulfat sowie 0,7 *g* Mercurioxyd bezw. 0,15 *g* gepulvertes Selen. Bei der kombinierten Kjeldahl-Gunning-Arnold-Methode setzt man zu 1 *g* Substanz die übliche Menge Schwefelsäure und 10 *g* eines Gemisches, das aus 100 Teilen Natriumsulfat, 7 Teilen Mercurioxyd und 1,5 Teilen Selen besteht.

Eine Gegenüberstellung der Resultate zeigt, daß, außer bei Weizenkleie, eine Aufschlußzeit von 30 min mit Selen-Mercurioxyd dieselben Ergebnisse zeitigt wie eine Aufschlußzeit von 90 min mit Mercurioxyd bezw. Selen allein. F. Neumüller.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Kosmetika. Zum Nachweis von p-Phenylendiamin in Haarfärbemitteln und zur allgemeinen Untersuchung dieser Präparate geben C. Griebel und F. Weiß[2]) eine Prüfungsmethode an. Viele solcher Mittel enthalten geringe Mengen von Ammoniak und auch Alkohol. Zur Entfernung des letzteren erhitzt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad; dann säuert man zuerst mit Salzsäure an und schüttelt nun mit Äther aus, um die in Betracht kommenden Phenole — Resorcin und Pyrogallol — zu erhalten. Die erneut mit Lauge alkalisierte Flüssigkeit schüttelt man wieder mit Äther aus, wobei die Diamine (p- und m-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin und p-Amidodiphenylamin) in den Äther übergehen. Um die Amidophenole zu erhalten, säuert man die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, übersättigt sie mit Bicarbonat und schüttelt sie mit Äther aus. Vom Ätherauszug der laugealkalischen Flüssigkeit, welche die Diamine enthält, destilliert man den Äther ab, löst den Rückstand sofort in wenig verdünnter Salzsäure und bringt auf dem Wasserbad zur Trockne. Bei Gegenwart von p-Toluylendiamin tritt dabei meistens eine Violettfärbung ein, die sich vermeiden läßt, wenn man beim Eindunsten Kohlensäure über die Lösung leitet. Gibt der Verdunstungsrückstand beim Auflösen in Wasser eine stark gefärbte Flüssigkeit, so gibt man etwas Tierkohle zur Lösung und läßt diese ½ Stde. oder über Nacht einwirken. Man erhält auf diese Weise einen ungefärbten Verdunstungsrückstand.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 263 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 419 (1933).

Als Vorprobe dient das Verhalten dieses Verdunstungsrückstandes gegen Eisenchlorid. Auf eine Lösung von Eisenchlorid (ein Teil Liq. ferri sesquichlor. und 40—50 Teile Wasser) schüttet man eine geringe Menge des Verdunstungsrückstandes, oder man läßt einen Tropfen der Lösung der Chlorhydrate in die Eisenchloridlösung fallen. p-Phenylendiamin und p-Toluylendiamin geben eine sofortige Grünfärbung, die rasch in Violett umschlägt, während p-Amidodiphenylamin eine sofortige rote bis rotbraune Färbung hervorruft. Dabei können aber auch leicht geringe Mengen p-Phenylendiamin übersehen werden. Zu deren Nachweis verdunstet man in einem flachen Porzellanschälchen ein wenig der Chlorhydratlösung und gibt nach dem Erkalten 2—3 Tropfen einer frisch hergestellten oder höchstens wenige Tage alten Lösung von folgender Zusammensetzung hinzu: Vanillin 0,05 *g*, Alkohol 1 *ccm*, 25%ige Salzsäure 4 *ccm*. Bei Gegenwart nennenswerter Mengen von p-Phenylendiamin tritt bald eine ziegelrote Abscheidung auf. Läßt man nach ½ Stde. einen dünnen Wasserstrahl auffließen, so schlägt die Farbe in Purpurviolett um. Tritt diese Farbänderung nicht ein und war die Färbung erst orange und dann mehr bräunlichrot, so handelt es sich um p-Amidodiphenylamin.

Auch eine teilweise Trennung von p-Phenylendiamin und p-Toluylendiamin vom p-Amidodiphenylamin gelingt durch wiederholtes Ausschütteln der ätherischen Basenlösung mit Wasser. Hierbei bleibt p-Amidodiphenylamin im Äther zurück. Die wäßrige Lösung behandelt man dann weiter — wie oben gesagt — mit Salzsäure. Um sicher zu sein, daß p-Phenylendiamin vorliegt, kann man noch die Herstellung des Imides ausführen. Dazu säuert man die wäßrige Lösung der Chlorhydrate mit Salzsäure an und versetzt sie mit einem Überschuß filtrierter 10%iger Caporitlösung (Calciumhypochlorit 1:10). Nach ½stündigem Stehen filtriert man den Niederschlag ab, trocknet ihn auf einer Tonplatte und krystallisiert ihn aus 70%igem Alkohol um. Zeigt die erhaltene Substanz keinen deutlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sie sich nur bei etwa 126°, so liegt reines Chinondichlorimid, also p-Phenylendiamin vor. Schmilzt sie aber bei 65°, so handelt es sich um p-Toluylendiamin. Die Mischschmelzpunkte beider Substanzen zeigt nachfolgende Tabelle:

Gemenge von		Verhalten des Reaktionsproduktes mit Caporitlösung nach dem Umkrystallisieren aus 70%igem Alkohol		
		Schmelzpunkt		Zersetzungspunkt
p-Phenylendiamin %	p-Toluylendiamin %	Beginn °C	klar geschmolzen °C	°C
5	95	64	65	121
10	90	64	65,5	118,5
20	80	61	66	118
50	50	116	117	117,5

Ist viel p-Amidodiphenylamin zugegen, so ist eine Herstellung der Imide nicht ausführbar; man muß sich dann auf die Farbreaktionen beschränken. Eine quantitative Bestimmung ist nur in annähernder Weise möglich.

In einem Nachtrag zur ersten Arbeit behandeln C. Griebel und F. Weiß[1]) ihre Versuche mit p-Diaminoanisol. Wenn diese Substanz zugegen ist, muß die Imidprobe ausgeführt werden, da die genannten Farbreaktionen sonst p-Phenylendiamin vortäuschen können. Mit den Dichlordiimiden des p-Toluylendiamins und des p-Phenylendiamins gibt Vanillin-Salzsäure Farbreaktionen, und zwar mit ersterem eine bleibend grünlichgelbe Färbung, mit letzterem eine bald vom Rande her ziegelrot werdende Färbung und allmählich einen ziegelroten Niederschlag.

p-Diaminoanisol bildet mit Hypochlorit kein krystallisierbares Produkt.

Die von R. Viollier und J. Studinger[2]) vorgeschlagene Trennung von p-Phenylen- und p-Toluylendiamin durch Behandlung der essigsauer gemachten Haarfarbe mit Benzaldehyd lassen Griebel und Weiß nur als Vorprobe gelten. Nach ihren Erfahrungen versagt diese Probe bei Gemengen verschiedener Diamine und gelingt nur mit reinen Mischungen von p-Phenylen- und p-Toluylendiamin.

Benzaldehyd soll nach Viollier und Studinger mit p-Phenylendiamin einen flockigen Niederschlag einer Dibenzalverbindung geben, die man aus 50%igem Alkohol umkrystallisieren kann. Die Dibenzalverbindung des p-Toluylendiamins bleibt dagegen im Alkohol gelöst.

C. Naegeli und Helena Kaltman[3]) haben bei der Analyse von Haarfärbemitteln die Beobachtung gemacht, daß Phenole, insbesondere Resorcin, mit p-Toluylendiamin eine Molekelverbindung eingehen, welche bei der Analyse p-Phenylendiamin vortäuschen kann. Daraufhin haben Naegeli und Kaltman Molekelverbindungen verschiedener Diamine mit zwei- und dreiwertigen Phenolen hergestellt und deren Eigenschaften näher untersucht.

Zur Analyse von Hautcreme hat H. Pincass[4]) einen Analysengang veröffentlicht, der aber eine nicht ganz klare und übersichtliche Wiedergabe einer Arbeit von H. D. Murray[5]) zur Untersuchung von Fett- und Wachsmischungen darstellt.

Um in Salben synthetisches Menthol bei Gegenwart von Methylsalicylat nachzuweisen und zu bestimmen, unterwirft A. Langer[6]) die Salbe zuerst der Wasserdampfdestillation. Das Destillat wird mit Petroläther ausgeschüttelt; es finden sich dann beide Substanzen in dessen Verdunstungsrückstand. Der gewogene Rückstand wird mit 0,5 n-Lauge verseift; durch Rücktitration mit Salzsäure wird das Methylsalicylat

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 86 (1934). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **24**, 194 (1933). — [3]) Helv. Chimica Acta **16**, 980 (1933). — [4]) Pharm. Zentralhalle **74**, 132 (1933). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 393 T (1932); vergl. diese Ztschrft. **104**, 61 (1936). — [6]) Pharm. Ztg. **77**, 707 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1210 (1932).

bestimmt, während der Rest aus Menthol besteht. Wie Langer angibt, soll der Verlust an Menthol beim Verdunsten der Petrolätherlösung bei Gegenwart von Methylsalicylat geringer sein als bei reinen Mentholösungen. Bei derartigen Untersuchungen von Salben erhöht man den gefundenen Gehalt an Menthol um 13,3%, um den richtigen Wert zu erhalten. W. Dehio.

Zur Bestimmung von Citronellal in Javacitronenöl geben P. A. Rowaan und D. R. Koolhaas[1]) folgende Arbeitsweise an: Man wägt etwa 2 *g* des Öles in einen 150 *ccm*-Kolben ein, setzt 10 *ccm* 95%igen Alkohol und 1 *ccm* 0,1%ige alkoholische Bromphenolblaulösung zu und neutralisiert mit 0,1 n-Kalilauge. Aus einem Meßcylinder gibt man dann 20 *ccm* alkoholische 0,5 n-Kalilauge und 2 *ccm* alkoholische 5%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung sofort zu. Man schüttelt stark um, läßt die Mischung 1 Stde. stehen und titriert den Laugenüberschuß mit 0,5 n-Salzsäure bis zur grüngelben Farbe zurück (a *ccm*). Nebenbei titriert man einen Blindversuch auf den gleichen Farbton (b *ccm*). Aus der Gleichung (b—a) . n . 15,4, in der n die Normalität der Säure bedeutet, findet man die Menge an Citronellal. W. Dehio.

[1]) Chem. Weekbl. **32**, 405 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, 2591 (1935).

Maßanalytische Notizen.

Von

Alfred Schwicker.

Aus dem königlich ungarischen Chemischen Landesinstitut in Budapest.

[Eingegangen am 2. Juni 1937.]

Die folgenden Ausführungen enthalten kurze Angaben über das maßanalytische Verhalten einer Reihe von Substanzen sowie Vorschriften für ihre Bestimmung. Die damit erhaltenen befriedigenden Ergebnisse empfehlen sie zur Nachprüfung.

I.

Chloralhydrat.

1. Jodometrische Bestimmung.

Die Reaktion zwischen Chloralhydrat und Jod verläuft in schwach alkalischer Lösung nach den Gleichungen:

1. $J_2 + 2\,OH' \longrightarrow J' + JO' + H_2O$;
2. $CCl_3CH(OH)_2 + JO' + OH' \longrightarrow CCl_3COO' + J' + 2\,H_2O$.

E. Rupp[1]) führt diese Bestimmung mit überschüssiger alkalischer Jodlösung durch. Der Überschuß an Jodlösung wird dann, nach 15 min Einwirkungsdauer und Ansäuern, mit Thiosulfat zurücktitriert. I. M. Kolthoff[2]) empfiehlt, mit 2 n-Sodalösung statt mit Kalilauge zu alkalisieren und nach 1stündigem Stehen zurückzutitrieren.

Eine glatte Oxydation des Chloralhydrats zu Trichloracetat durch Jod vermittelt auch der Zusatz einer Lösung von Ammoniumborat zur Herbeiführung der alkalischen Reaktion. Diese Lösung wird erhalten, wenn man in 170 *ccm* 10%iger Ammoniaklösung 20 *g* Borsäure löst und die Lösung zu 1 *l* verdünnt.

Zur Gehaltsbestimmung einer 1%igen Chloralhydratlösung [1 *g* $CCl_3CH(OH)_2$, gelöst in 100 *ccm* Wasser] fügt man zu 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, die sich in einer Glasstöpselflasche befinden, 10 *ccm* der Chloralhydratlösung hinzu. Dann läßt man 10 *ccm* der n-Ammoniumboratlösung zufließen. Nach 15 min langem Stehen in verschlossener Flasche wird das Gemisch mit Salzsäure angesäuert und der Jodüberschuß mit

[1]) Arch. der Pharm. **241**, 326 (1903). – [2]) Pharm. Weekbl. **60**, 2 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 454 (1924).

0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Bei raschem Zugießen der Ammoniumboratlösung entsteht mitunter ein schwarzer Niederschlag von Jodstickstoff, der sich aber sehr bald wieder löst.

1 *ccm* verbrauchte Jodlösung entspricht 8,27 *mg* Chloralhydrat, 10 *ccm* der 1%igen Chloralhydratlösung verbrauchen somit 12,09 *ccm* 0,1 n-Jodlösung. Die Ergebnisse mit Hilfe dieser Bestimmungsmethode waren folgende:

Vorgelegt: 0,1 n-Jodlösung *ccm*	25,0	20,0	25,0	30,0
Hinzugefügt: Chloralhydratlösung (1:100) *ccm*	10,0	10,0	8,27	16,55
Benötigt: 0,1 n-Thiosulfatlösung *ccm*	12,9	7,9	15,0	10,0
Verbraucht: 0,1 n-Jodlösung *ccm*	12,1	12,1	10,0	20,0

Gute Resultate sind auch zu erhalten, wenn man nicht ansäuert, sondern den ammoniakalischen Jodüberschuß mit einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure zurücktitriert.

Es wurden bei Anwendung von 20 *ccm* 0,1 n-Jodlösung + 10 *ccm* 1%iger Chloralhydratlösung + 10 *ccm* Ammoniumboratlösung nach 15 min in zwei Proben je 7,95 *ccm* der 0,1 n-Lösung von arseniger Säure zum Rücktitrieren benötigt; so wurde ein Verbrauch von 12,05 *ccm* 0,1 n-Jodlösung gefunden.

2. Bromometrische Bestimmung.

Brom oxydiert das Chloralhydrat in boraxhaltiger Lösung zu Trichloracetat:

1. $Br_2 + 2\,OH' \longrightarrow Br' + BrO' + H_2O$;
2. $CCl_3CH(OH)_2 + BrO' + OH' \longrightarrow CCl_3COO' + Br' + 2\,H_2O$.

Die Oxydation erfolgt in Gegenwart von Borax durch das dabei entstandene Hypobromit. Sie ist nach einer Einwirkungsdauer von 15—20 min beendet. Der Hypobromitüberschuß kann jodometrisch oder mit Arsenitlösung zurücktitriert werden.

Zur Ausführung der bromometrischen Chloralhydratbestimmung kann man folgende Arbeitsweise befolgen:

In einer gut verschließbaren Glasstöpselflasche werden zu 30—40 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, 1 *g* Kaliumbromid und 10 *ccm* einer 1%igen Chloralhydratlösung hinzugefügt; hierauf wird mit 5 *ccm* n-Salzsäure versetzt. Nach etwa 5 min gibt man zu dem Bromgemisch (kurzes Lüften!) 1 *g* feingepulverten Borax und läßt wieder die gut verschlossene Flasche unter öfterem Umschütteln 15—20 min stehen, worauf man den Bromüberschuß mit einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure und Kaliumbromat zurücktitriert. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 8,27 *mg* Chloralhydrat und 10 *ccm* 1%ige Chloralhydratlösung verbrauchen 12,09 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung.

Mit der angeführten Arbeitsvorschrift wurden bei der Gehaltsbestimmung einer 1%igen Chloralhydratlösung folgende Werte gefunden:

Nr.	KBr enthaltende 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Chloralhydrat-Lösung (1 : 100) *ccm*	0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung zurücktitriert *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*	Berechneter Verbrauch an 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*
1	30	10,0	20	2,1	12,1	12,09
2	30	10,0	30	12,1	12,1	12,09
3	40	16,55	30	10,0	20,0	20,01
4	30	8,27	30	10,0	10,0	10,00
5	30	10,25	30	12,5	12,5	12,39
6	40	15,10	30	8,25	18,25	18,26

3. Oxydimetrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat.

Chloralhydrat wird bei Zimmertemperatur durch Permanganat in carbonatalkalischer Lösung zu Trichloracetat oxydiert:

$$CCl_3CH(OH)_2 + O \text{ (Sodalösung)} \longrightarrow CCl_3COOH + H_2O.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist klein und die Oxydation erst nach längerer Einwirkungsdauer quantitativ vollendet. Die oxydimetrische Bestimmung wird daher wie folgt ausgeführt:

Zu 25 *ccm* Permanganatlösung werden 10 *ccm* einer 2%igen Natriumcarbonatlösung und darauf 10 *ccm* der Chloralhydratlösung (1 : 100) gegeben. Nach 20 min langer Einwirkungsdauer und Zusatz von Kaliumjodid und Salzsäure wird der Permanganatüberschuß jodometrisch mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. 1 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung entspricht 8,27 *mg* Chloralhydrat und 10 *ccm* der 1%igen Lösung verbrauchen 12,09 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung. Die Ergebnisse der Titration waren folgende:

25 *ccm* Permanganatlösung = 25,2 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung.

	1	2	3	4
Einwirkungsdauer in Minuten	15	20	25	35
Jodometrisch zurücktitriert mit Thiosulfat-Lösung *ccm*	13,25	13,1	13,1	13,1
Verbraucht 0,1 n-Permanganat-Lösung *ccm* . .	11,95	12,1	12,1	12,1
Berechneter Verbrauch an 0,1 n-Permanganat-Lösung *ccm*.	12,09	12,09	12,09	12,09

4. Bestimmung als Formiat mit Kaliumpermanganat.

Chloralhydrat reagiert mit Natriumhydroxyd in folgendem Sinne:

$$CCl_3CH(OH)_2 + NaOH \longrightarrow CHCl_3 + H_2O + HCOONa.$$

Es setzt sich also zu Chloroform und Natriumformiat um. Demgemäß läßt sich nach erfolgter Verseifung des Chloralhydrats und Ent-

fernung des Chloroforms das äquivalente Formiat mit Permanganat direkt titrieren[1]).

a) Zu 10 *ccm* der 1%igen Chloralhydratlösung fügt man 15 *ccm* 0,1 n-Natronlauge hinzu, erwärmt nach 10 min die verseifte Mischung bis zum Sieden und entfernt dadurch das bei der Verseifung des Chloralhydrats entstandene Chloroform. Hierauf setzt man zu der gebildeten Formiatlösung 10—20 *ccm* einer kalt gesättigten reinen Natriumacetatlösung hinzu und läßt dann bei Wasserbadtemperatur (etwa 80°) die 0,1 n-Permanganatlösung zufließen. Die rasche Ausflockung des kolloidalen Mangansuperoxydhydrats gestattet die scharfe Erkennung der bleibenden Rosafärbung beim Endpunkt der Titration.

Es verbrauchten 10 *ccm* 1%ige Chloralhydratlösung, auf diese Weise titriert, 20,2 *ccm*, 8,27 *ccm* Chloralhydratlösung 16,6 *ccm* und 16,65 *ccm* Chloralhydratlösung 33,34 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung. 1 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung entspricht 4,96 *mg* Chloralhydrat.

b) Prüfung des Chloralhydrats auf Reinheit. Man verseift, wie oben angegeben, 10 *ccm* der 1%igen Chloralhydratlösung und versetzt nach dem Wegkochen des Chloroforms die alkalische Lösung des gebildeten äquivalenten Formiats mit 25 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung und erhitzt 5—10 min auf dem Wasserbad, säuert hierauf mit verdünnter Schwefelsäure an, fügt 25 *ccm* 0,1 n-Oxalsäurelösung hinzu und titriert den Überschuß an Oxalsäure mit 0,1 n-Permanganatlösung zurück. Der Verbrauch soll 12,1 *ccm* betragen.

5. Argentometrische Bestimmung des Chloralhydrats.

Dieses Bestimmungsverfahren beruht auf der Beobachtung, daß Chloralhydrat in geeigneter Ammoniumsulfatlösung durch Zinkstaub zu Chlorid und Acetaldehyd bezw. Äthylalkohol reduziert wird. Die Reduktion zu Chlorid ist quantitativ und gestattet daher, den Chloralhydratgehalt zu berechnen, wenn das Chlorid mit Silbernitrat titriert wird.

a) Zur Ausführung der Reduktion und der Chlorbestimmung pipettiert man zu 0,5 *g* Zinkstaub in einem 100 *ccm*-Kochkölbchen 10 *ccm* der 1%igen Chloralhydratlösung und hierauf 10 *ccm* einer 10%igen Ammoniumsulfatlösung. Nach 5 min langem Umschwenken wird das Kölbchen nach Zusatz von 20 *ccm* Wasser 10 min auf dem mäßig siedenden Wasserbad belassen; schließlich wird nach dem Erkalten sein Inhalt filtriert (am besten durch einen Wattebausch) und ausgewaschen. Das etwa 120 *ccm* betragende, schwach ammoniakalische Filtrat wird nach Zusatz von 1—2 Tropfen Methylorangelösung mit etwa 0,1 n-Schwefel-

[1]) F. Oberhauser und W. Hensinger, Ztschrft. f. anorg. Chem. **160**, 366 (1927); vergl. diese Ztschrft. **82**, 262 (1930).

säure neutralisiert und das Chlorid mit Kaliumchromat als Indikator in üblicher Weise nach Mohr mit 0,1 n-Silbernitratlösung titriert.

1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung entspricht 5,51 *mg* Chloralhydrat, und 10 *ccm* der 1%igen Chloralhydratlösung verbrauchen nach der Reduktion mit Zinkstaub 18,15 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung.

Gefunden wurden: 18,2, 18,22 und 18,2 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung.

b) Prüfung des Chloralhydrats auf Reinheit. 10 *ccm* Chloralhydratlösung (1:100), wie oben beschrieben mit Zinkstaub behandelt, werden nach der Reduktion in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von 18,2 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung filtriert; im klaren Filtrat soll weder mit Salzsäure noch mit Silbernitrat eine beachtenswerte Trübung auftreten.

II.

Hypophosphit und Phosphit.

1. Bestimmung über Kalomel.

Die Eigenschaft des Mercurichlorids, in salzsaurer Lösung von unterphosphoriger Säure zu Mercurochlorid (Kalomel) reduziert zu werden, ist schon zur quantitativen Bestimmung der genannten Säure herangezogen worden, indem man das bei der Reduktion ausgeschiedene Kalomel zur Wägung brachte. Diese gewichtsanalytische Methode[1]) ist aber sehr zeitraubend, denn obwohl die erste Stufe, die Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure:

$$H_3PO_2 + 2\,HgCl_2 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + Hg_2Cl_2 + 2\,HCl,$$

schon in der Kälte ziemlich rasch erreicht wird, vollzieht sich die weitere Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure in salzsaurer Lösung sehr langsam und ist erst nach mehreren Stunden quantitativ. Für die Richtigkeit des angegebenen Reaktionsverlaufes sprechen folgende Beobachtungen:

Zu 10 *ccm* einer 10%igen Sublimatlösung wurden 20 *ccm* n-Salzsäure und 20 *ccm* 0,025 m-Natriumhypophosphitlösung hinzugefügt; alsbald zeigte sich eine weiße Trübung von Kalomel und nach ½ Stde. ein erheblicher Niederschlag, der abfiltriert und gewogen wurde; er entsprach etwa 50% der oxydierten unterphosphorigen Säure. Das saure Filtrat, das weiter eine sehr langsam fortschreitende Trübung zeigte, setzte nach der Neutralisation mit Natronlauge sofort einen Niederschlag von Kalomel ab, dessen Menge der zweiten Hälfte der nun zu Phosphorsäure oxydierten unterphosphorigen Säure entsprach.

Die unterphosphorige Säure wird also durch Sublimatlösung in der sauren Phase zuerst zu phosphoriger, aber dann erst in der neutralen

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 10. Aufl., II, S. 318 (1922).

Phase rasch zu Phosphorsäure umgesetzt. Diese Feststellung ergibt die Möglichkeit zur schnelleren Ausführung sowohl der maßanalytischen als auch der gewichtsanalytischen Bestimmung der unterphosphorigen und der phosphorigen Säure.

a) Die Bestimmung der unterphosphorigen Säure über Kalomel.

Die erforderliche Reduktionsflüssigkeit besteht aus einer 10%igen Sublimatlösung, die durch Lösen von 100 *g* $HgCl_2$ und 30 *g* NaCl in 1 *l* Wasser erhalten wird. Zur Bestimmung gelangt eine 0,05 m-Natriumhypophosphitlösung (5,3 *g* $NaH_2PO_2.H_2O$ im Liter).

Die Ausführung der Hypophosphitbestimmung geschieht folgendermaßen: In einem Kochkolben von etwa 150 *ccm* Inhalt fügt man zu 15 *ccm* der Mercurichloridlösung 5 *ccm* n-Salzsäure, 10 *ccm* der Hypophosphitlösung und 20 *ccm* Wasser. Man stellt den Kolben 5 min lang auf ein siedendes Wasserbad. Hierauf läßt man zu dem Reduktionsgemisch so lange Natronlauge zutropfen, bis eine bleibende gelbliche Opalescenz von kolloidalem Mercurioxyd entsteht. Nach ½stündigem weiteren Verweilen auf dem Wasserbad werden nach dem Erkalten zu dem Kolbeninhalt 10—15 *ccm* konz. Salzsäure zugesetzt. Man läßt nun aus einer Bürette 0,1 n-Kaliumbromatlösung zufließen, bis sich der Kalomel-Niederschlag klar gelöst hat und ein kleiner Überschuß an Brom freigemacht ist. Dieses bindet man durch Zusatz von 10 *ccm* einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure, tropft etwas Methylorangelösung hinzu und titriert mit dem Bromat bis zur Entfärbung zu Ende.

1 *ccm* der zur Oxydation des Kalomels verbrauchten 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 3,3 *mg* unterphosphoriger Säure.

10 *ccm* 0,05 m-Hypophosphitlösung verbrauchen theoretisch 20,0 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Titration der 0,05 m-Natriumhypophosphitlösung zusammengestellt. Es bedeutet darin Ausdruck (B + b) den Gesamtverbrauch an 0,1 n-Kaliumbromatlösung, der Ausdruck (B + b) − 10 die zur Oxydation des Kalomels verbrauchte 0,1 n-Kaliumbromatlösung.

0,05 m-Phosphitlösung *ccm*	(B + b) *ccm*	(B + b) — 10 *ccm*	Sollwert *ccm*
8,12	20,0 + 6,25	16,25	16,24
10,0	20,8 + 9,2	20,0	20,0
10,0	22,0 + 8,0	20,0	20,0
10,0	25,0 + 5,0	20,0	20,0
11,0	25,0 + 7,0	22,0	22,0
11,65	25,0 + 8,3	23,3	23,3

Bei der Titration von 5 *ccm* einer 0,1 m-Natriumhypophosphitlösung wurden erhalten für (B + b): 21,0 + 9,02 *ccm* und für (B + b) − 10: 20,02 *ccm*.

b) Phosphorige Säure reduziert eine salzsaure Sublimatlösung selbst bei höherer Temperatur nur sehr langsam; rasch erfolgt aber die Reduktion zu Kalomel, wenn das saure Gemisch mit Lauge neutralisiert wird bis zum Auftreten der gelblichen Opalescenz des dabei entstehenden Quecksilberoxydes.

Es wurde in derselben Weise wie oben bei Hypophosphit beschrieben eine 0,1 n-phosphorige Säure (4,1 *g* H_3PO_3 im Liter) über Kalomel titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, welches zur Oxydation des Kalomels verbraucht wurde, entspricht 4,1 *mg* phosphoriger Säure. Ergebnisse:

0,1 n-H_3PO_3-Lösung *ccm*	(B + b) *ccm*	(B + b) − 10 *ccm*	Sollwert *ccm*
19,3	20,0 + 9,28	19,28	19,3
20,0	25,0 + 5,0	20,0	20,0
24,45	25,0 + 9,4	24,4	24,45
10,0	15,5 + 4,5	10,0	10,0

2. Oxydimetrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat.

Unterphosphorige Säure wird in schwefelsaurer Lösung durch zugesetztes Kaliumpermanganat anfangs rasch, bei weiteren Zusätzen allmählich langsamer oxydiert, d. h. die bei Beginn zugesetzten Permanganatmengen werden sofort entfärbt, die weiter zugefügten immer träger, bis schließlich — ungefähr bei dem Punkte, bei dem die Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure erreicht ist — das Permanganat nur mehr zu Manganperoxydhydrat reduziert wird.

Versuche zur Titration einer 0,025 m-Natriumhypophosphitlösung (2,65 *g* $NaH_2PO_2 . H_2O$ im Liter) lieferten folgende Ergebnisse: 10 *ccm* der Hypophosphitlösung + 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure wurden kalt titriert mit 0,1 n-Permanganatlösung.

a) 10 *ccm* Permanganatlösung wurden in kleinen Portionen (0,5 *ccm*) hinzugefügt; sie wurden bis zum Zusatz von etwa 8 *ccm* nach einigem Zuwarten entfärbt, darüber hinaus trat braungelbe Färbung und Abscheidung von Manganperoxydhydrat auf. Nach ½ Stde. wurde jodometrisch zurücktitriert; dabei wurde ein Permanganatverbrauch von 80% des theoretischen Wertes gefunden.

b) Derselbe Versuch wurde wiederholt mit Zusatz von 20 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung. Nach ½ Stde. wurde jodometrisch zurücktitriert; der Permanganatverbrauch betrug 95% des theoretischen Wertes.

c) Zu 10 *ccm* der 0,025 m-Hypophosphitlösung + 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure wurden, wie oben beschrieben, 20 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung gegeben; nach 1½ Stdn. wurde zurücktitriert; gefunden wurde ein Verbrauch von 10 *ccm* Permanganatlösung, also der theoretische Wert.

Endgültige Arbeitsvorschrift für die Bestimmung der unterphosphorigen Säure mit Permanganat.

Zu der abgemessenen Probe der etwa 0,025 m-Hypophosphitlösung, die mit 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure versetzt worden ist, läßt man in kleinen, etwa 0,5 *ccm* betragenden Anteilen unter stetigem Umschwenken der Flüssigkeit einen Überschuß an 0,1 n-Permanganatlösung zutropfen, erwärmt hierauf ½ Stde. lang auf 50° und titriert den Permanganatüberschuß jodometrisch oder mit Oxalsäure zurück. Bei Anwendung von 10 *ccm* 0,025 m-Hypophosphitlösung wurde dreimal ein Verbrauch an Permanganatlösung von genau 10,0 *ccm* gefunden; bei Anwendung von 20 *ccm* Hypophosphitlösung war der Verbrauch in drei Proben 20,02, 20,0 und 20,0 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Permanganats wird durch einen Zusatz von 4—5 Tropfen einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung zum Reaktionsgemisch erheblich erhöht.

3. Bestimmung von Hypophosphit und Phosphit mit Bromat in schwefelsaurer Lösung.

Unterphosphorige Säure wird beim Erhitzen in schwefelsaurer Lösung mit Bromsäure sehr schnell zu phosphoriger, dann zu Phosphorsäure oxydiert. Der Oxydationsvorgang verläuft wie folgt im Sinne der stöchiometrischen Berechnung:

$$2\,BrO_3' + 5\,H_2PO_2' + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow 5\,H_2PO_3' + Br_2 + H_2O$$
$$2\,BrO_3' + 5\,H_2PO_3' + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow 5\,H_2PO_4' + Br_2 + H_2O.$$

Nach dem Fortkochen des bei der Umsetzung freigewordenen Broms ergibt sich durch Titration des noch verbliebenen Bromsäureüberschusses die zur Oxydation verbrauchte Bromatmenge.

Zur Ausführung der Bestimmung werden zu 10—20 *ccm* einer etwa 0,025 m-Hypophosphitlösung 5 *ccm* 4 n-Schwefelsäure und 0,1 n-Kaliumbromatlösung im Überschuß (25—30 *ccm*) hinzugefügt. Dieses Gemisch wird im Titrierkolben bis zum beginnenden Sieden erhitzt; nach Beginn der Bromentwicklung wird der Kolben auf ½ Stde. bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit ist die Oxydation beendet, und man entfernt durch Kochen das freigewordene Brom. Zugesetztes Bimssteinpulver beschleunigt diesen Vorgang. Nach dem Erkalten wird das noch unverbrauchte Bromat jodometrisch oder arsenometrisch zurücktitriert.

1 *ccm* zur Oxydation verbrauchte 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 1,375 *mg* H_3PO_2, 10 *ccm* 0,025 m-unterphosphorige Säure verbrauchen 12,0 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung. Eine 0,025 m-Natrium-

hypophosphitlösung, in der beschriebenen Weise behandelt und titriert, ergab folgende Resultate:

	I *ccm*	II *ccm*
0,025 m-Lösung von $NaH_2PO_2 . H_2O$ . .	10,0	20,0
0,1 n-Kaliumbromat-Lösung	25,0	30,0
0,1 n-Arsenit-Lösung	25,0	30,0
Verbrauch an 0,1 n-Bromat-Lösung . . .	12,0	24,0

10 und 20 *ccm* der Hypophosphitlösung, nach der Oxydation jodometrisch zurücktitriert, beanspruchten hierzu 13,0 bezw. 6,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung; der Verbrauch an 0,1 n-Bromatlösung entspricht dabei den berechneten Werten von 12,0 und 24,0 *ccm*.

Phosphit (phosphorige Säure) wird in schwefelsaurer Lösung durch Bromsäure sehr langsam oxydiert. Eine lebhafte Oxydation kann aber bei höherer Temperatur durch Zusatz von 1—2 *ccm* einer Bromat-Bromidmischung (1,99 *g* KBr in 100 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung) eingeleitet werden. Im weiteren ist dann die Bestimmungsweise dieselbe wie sie bei der Untersuchung des Hypophosphits beschrieben worden ist.

1 *ccm* verbrauchte 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 3,417 *mg* phosphoriger Säure.

4. Mit Bromat-Bromidgemisch.

In einem Kaliumbromat-Bromidgemisch leitet die durch einen geringen Salzsäurezusatz freigemachte Brommenge die Oxydation von Hypophosphit und Phosphit ein, und das sich im Verlauf der Reaktion fortwährend neu bildende Brom bewirkt in kurzer Zeit die vollständige Oxydation zu Phosphat.

$$H_2PO_2' + Br_2 + H_2O \longrightarrow H_2PO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Br'$$
$$H_2PO_3' + Br_2 + H_2O \longrightarrow H_2PO_4' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Br'.$$

Zur Ausführung dieser bromometrischen Methode löst man in einer gut schließenden Glasstöpselflasche in der abgemessenen 0,1 n-Kaliumbromatlösung 1 *g* Kaliumbromid auf und fügt ein abgemessenes Volumen der Hypophosphit- oder Phosphitlösung sowie schließlich 1 *ccm* n-Salzsäure hinzu. Das so vorbereitete Gemisch wird verschlossen bei Seite gestellt und kann nach 1 Stde. nach Zusatz von Kaliumjodid und Ansäuern jodometrisch oder nach Zusatz von arseniger Säure in üblicher Weise mit Bromat zurücktitriert werden.

a) In den folgenden beiden Tabellen bedeutet der Ausdruck (B + b) die Anzahl *ccm* der zur Oxydation und Rücktitration verwendeten 0,1 n-Kaliumbromatlösung, A die Anzahl *ccm* 0,1 n-Arsenitlösung, der Ausdruck (B + b)—A die Anzahl *ccm* der zur Oxydation des Hypophosphits bezw. Phosphits verbrauchten 0,1 n-Bromatlösung.

0,1 m-Natriumhypophosphitlösung (10,6 *g* $NaH_2PO_2 . H_2O$ im Liter) ergab bei der Titration folgende Resultate:

Nr.	Hypophosphitlösung *ccm*	(B + b)	n-Salzsäure *ccm*	Zeit Stde.	A	(B+b)—A	Sollwert
1	10	45,6 + 4,42	2	1	10	40,02	40
2	10	45,0 + 4,98	1	1	10	39,98	40
3	5	25,0 + 5	1	1	10	20,00	20

Phosphorige Säure: 0,1025 n-Lösung, 10 *ccm* entsprechen 10,25 *ccm* 0,1 n-Bromatlösung.

Nr.	H_3PO_3 *ccm*	(B + b)	n-Salzsäure *ccm*	Zeit Stde.	A	(B + b)—A	Sollwert
1	20	30 + 0,55	1	1½	10	20,55	20,50
2	20	30 + 0,6	1	1	10	20,60	20,50
3	20	30 + 0,52	1	1	10	20,52	20,50
4	20	25 + 0,5	1	1	10	20,50	20,50
5	10	19,1 + 1,18	1	1	10	10,28	10,25

b) 0,1 n-Lösung von phosphoriger Säure, nach 2 Stdn. jodometrisch zurücktitriert:

0,1 n-H_3PO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-Bromat-Lösung *ccm*	n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung *ccm*
10	20	1	10,0
20	40	1	20,0

5. Mit Bromat in salzsaurer Lösung.

Bromsäure wird in verdünnter salzsaurer Lösung vollständig zersetzt. Die als Zersetzungsprodukt entstehenden Bromchloride oxydieren vorhandene unterphosphorige und phosphorige Säure sehr bald quantitativ zu Phosphorsäure.

In einer gut schließenden Glasstöpselflasche fügt man zu 10—20 *ccm* der etwa 0,05 m-Hypophosphit- oder Phosphitlösung einen abgemessenen Überschuß an 0,1 n-Bromatlösung und 2 n-Salzsäure bis zum doppelten Volumen. Nach 1½stündigem Stehen bestimmt man den Bromatüberschuß nach Zusatz von Kaliumjodid jodometrisch oder man titriert nach Bindung des Bromatüberschusses mit Hilfe von arseniger Säure mit Bromat zurück.

a) 0,1 m-Hypophosphit-Lösung (10,6 *g* $NaH_2PO_2 . H_2O$ im Liter).

Hypophosphit-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	$KBrO_3$-Lösung zurücktitriert *ccm*	$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*
5,0 (0,053 *g*)	25,0	30,0	20	15,0	20,0
10,0 (0,106 *g*)	50,0	60,0	20	10,0	40,0

5 und 10 *ccm* derselben Hypophosphitlösung, mit 25 bezw. 50 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung und 2 n-Salzsäure oxydiert und jodometrisch zurücktitriert, verbrauchten 5 bezw. 10 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung.

b) 0,1 n-Lösung von phosphoriger Säure (4,1 *g* H_3PO_3 im Liter).

H_3PO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*
9,8	20	30	20	9,82
10,28	20	30	20	10,30

Jodometrisch zurücktitriert nach $1^1/_2$ Stdn.:

H_3PO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung *ccm*	$KBrO_3$-Lösung verbraucht *ccm*
10	20	30	10,0	10,0
20	30	50	10,0	20,0

6. Bestimmung von Phosphit mit Hypochloritlösung.

In alkalischer Lösung wird phosphorige Säure bezw. Phosphit durch Hypochlorit im Überschuß in kurzer Frist zu Phosphat oxydiert. Als Oxydationsmittel hat sich eine alkalische Natriumhypochloritlösung als geeignet erwiesen, hergestellt aus einer mit einem kleinen Überschuß an Natriumcarbonat versetzten und dann klar filtrierten Chlorkalk(Caporit)-Lösung, deren aktiver Chlorgehalt jodometrisch eingestellt war. Eine Chlorkalklösung selbst als Oxydans zu verwenden ist nicht angängig, weil unlösliches Calciumphosphit entstehen würde, das sehr schwer und meistens nicht vollständig in Calciumphosphat überführbar ist.

Der Hypochloritgehalt der aus Chlorkalk und Sodalösung hergestellten Natriumhypochloritlösung wird nach dem Verfahren von J. Pontius[1]) bestimmt, indem man zu 25 *ccm* der Hypochloritlösung, die man mit 1 *g* Natriumbicarbonat und etwas Stärkelösung versetzt, 0,0167 n-Kaliumjodidlösung als Maßflüssigkeit (2,7667 *g* KJ im Liter) zufließen läßt, bis der letzte Tropfen eine beginnende Blaufärbung der Stärke hervorruft.

1 *ccm* der 0,0167 n-Jodidlösung entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Lösung von aktivem Chlor.

Die Phosphitbestimmung wird folgendermaßen durchgeführt:

Zu 10—20 *ccm* der etwa 0,05 m-, also oxydimetrisch berechnet 0,1 n-Lösung von phosphoriger Säure, die man mit Natriumbicarbonat neutralisiert hat, fügt man einen Überschuß von Natriumhypochloritlösung bekannten Gehalts, dann nach 10 min 1 *g* Natriumbicarbonat und Stärkelösung hinzu und titriert mit 0,0167 n-Kaliumjodidlösung zurück.

1 *ccm* 0,0167 n-KJ-Lösung entsprechen 4,1 *mg* phosphoriger Säure.

a) 0,158 n-Hypochlorit-Lösung.

Nr.	Hypochlorit-Lösung *ccm*	0,1 n-H_3PO_3-Lösung *ccm*	Zurücktitriert 0,1 n-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Lösung *ccm*
1	20,0 (31,6 *ccm* 0,1 n-Lösung)	10	21,6	10,0
2	20,0	20	11,6	20,0
3	20,0	20	11,6	20,0

Nr. 1, 2 nach 5, Nr. 3 nach 10 min.

b) 0,117 n-Hypochlorit-Lösung.

Hypochlorit-Lösung *ccm*	0,1 n-H_3PO_3-Lösung *ccm*	Zurücktitriert 0,0167 n-KJ-Lösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Lösung *ccm*
20 (23,4 *ccm* 0,1 n-Lösung)	10	13,4	10,0
20	10	13,4	10,0
20	20	3,46	19,94
20	20	3,40	20,0

Anwesenheit von Hypophosphit wirkt nicht störend, denn 20 *ccm* der Hypochloritlösung + 10 *ccm* 0,05 n-Natriumhypophosphitlösung ergaben unverändert den Titer 23,4 nach 15 min.

[1]) Chem. Ztg. **28**, 59 (1904); vergl. diese Ztschrft. **79**, 374, 387 (1930).

III.

Jodid und Bromid. Jodat und Bromat. Jodat und Perjodat.

1. Jodat und Bromat nebeneinander.

Jodat bleibt in verdünnter Salzsäure (bei Zimmertemperatur) unverändert titerfest, so lange die Konzentration der Salzsäure die Normalstärke nicht wesentlich überschreitet. Eine solche Salzsäure-Jodatlösung, mit 1 Tropfen Methylorange angefärbt, behält die rote Färbung viele Stunden lang unverändert bei; ein hinzugesetzter Tropfen einer 0,1 n-Kaliumbromatlösung bewirkt aber fast sofort Entfärbung.

Bromat oxydiert nämlich die Salzsäure der oben angegebenen Konzentration, und es entstehen Chlor und Brom:

$$BrO_3' + 5\,Cl' + 6\,H^{\cdot} \longrightarrow Br + 5\,Cl + 3\,H_2O.$$

Die Zersetzung ist quantitativ und in längstens 1 Stde. abgelaufen[1]). Bindet man die Zersetzungsprodukte, nämlich das freiwerdende Chlor und Brom, in bekannter Weise mit Phenol, so läßt sich das unversehrt gebliebene Jodat jodometrisch bestimmen. Für die Anwendbarkeit dieser Bestimmungsweise von Jodat neben dem zerstörten Bromat sprachen vorerst folgende Versuche:

a) 20 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodat- oder Bijodatlösung, vermischt mit 30 *ccm* Wasser und 50 *ccm* 2 n-Salzsäurelösung, verbrauchten nach 4—5 Stdn. bei Zusatz von Kaliumjodid 20 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung für das abgeschiedene Jod, entsprechend dem unverändert gebliebenen Jodat.

b) Eine Mischung von 20 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung + 30 *ccm* Wasser + 50 *ccm* 2 n-Salzsäure, nach 1 stündigem Stehen in verschlossener Flasche mit 10 *ccm* 5%iger Phenollösung versetzt und durchgeschüttelt, zeigte nach Zusatz von Jodid keine Jodabscheidung, mit Stärkelösung keine nennenswerte Blaufärbung; somit ist eine vollständige Zersetzung des Bromats eingetreten.

c) 20 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodatlösung + 10 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung + 20 *ccm* Wasser in einer Glasstöpselflasche mit 50 *ccm* 2 n-Salzsäure vermischt, wurden nach 1stündiger Reaktionsdauer mit 10 *ccm* 5%iger Phenollösung versetzt, durchgeschüttelt, und unverzüglich mit Kaliumjodid beschickt. Für das abgeschiedene freie Jod wurden 20 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung verbraucht.

Zur Bestimmung von Jodat und Bromat nebeneinander wird man zuerst die Summe der beiden Anionen ($BrO_3' + JO_3'$) in üblicher Weise jodometrisch titrieren. Eine zweite Probe, die mit Wasser auf 50 *ccm* verdünnt worden ist, wird mit 50 *ccm* 2 n-Salzsäure vermischt, nach 1 Stde. wie unter c) mit Phenol und Jodid behandelt und titriert.

Die Differenz beider Titrationen ergibt den Bromatgehalt.

[1]) E. Rupp, diese Ztschrft. 57, 19 (1918).

1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 2,916 *mg* JO_3' oder 2,134 *mg* BrO_3'.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchung von fünf Bromat-Jodatmischungen angeführt:

Jodat-Bromatgemische:

Nr.	In 100 *ccm* sind enthalten: 0,1 n-KJO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Probe *ccm*	Verdünnt mit Wasser *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	Reaktionszeit Stde.	0,1 n-Thiosulfat-Lösung: Verbrauch *ccm*	Sollwert *ccm*
1	10	90	20	30	50	1	1,98	2,0
2	25	75	„	„	„	„	5,0	5,0
3	50	50	„	„	„	„	9,96	10,0
4	75	25	„	„	„	„	15,0	15,0
5	90	10	„	„	„	„	18,0	18,0

Der Umstand, daß Jodat, wie oben beschrieben, in n-Salzsäurelösung stundenlang unverändert bleibt, Bromat dagegen unter Chlorentbindung vollständig zersetzt wird, ermöglicht die quantitative Bestimmung von Jodid neben Bromid, indem man das Jodid mit überschüssiger Bromat-Salzsäurelösung zu Jodat oxydiert und nach 1 Stde. den Chlor-Bromüberschuß mit Phenol bindet und schließlich das gebildete Jodat jodometrisch mit Thiosulfat titriert.

In den nachstehenden Tabellen sind einige Ergebnisse von Jodatbestimmungen zusammengestellt, die nach der Oxydation von Jodid mittels Bromat-Salzsäure erhalten wurden. Die Bestimmungen wurden auch neben Bromid und ursprünglich vorhandenem Jodat durchgeführt bei einer Oxydationsdauer von 1 Stde.

Jodid, oxydiert mit Bromat-Salzsäure.

Nr.	KJ-Lösung	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung: Verbrauch *ccm*	Sollwert *ccm*
1	10 *ccm* 0,0167 n-Lösung	20	30	10,0	10
2	20 *ccm* 0,0167 n-Lösung	40	50	20,02	20
3	10,0 *ccm* 0,05 n-Lösung	60	50	30,0	30
4	10 *ccm* = 10 *mg* J' . . .	30	50	4,73	4,72
5	20 *ccm* = 20 *mg* J' . . .	30	50	9,45	9,44

Jodidlösung, 10fach verdünnt:
a) 10 *ccm* (= 1 *mg* J') + 30 *ccm* Wasser + 10 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung + 50 *ccm* 2 n-Salzsäure: 4,8 *ccm* 0,01 n-Thiosulfat-Lösung;
b) 20 *ccm* (= 2 *mg* J'): 9,6 *ccm* 0,01 n-Thiosulfat-Lösung.

Jodid neben Jodat.

Nr.	KJ-Lösung	0,1 n-KJO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung Verbrauch *ccm*	Sollwert *ccm*
1	10,0 *ccm* 0,0167 n-Lösung	10	20	40	20,0	20,0
2	20 *ccm* = 20 *mg* J′ . . .	10	30	50	19,42	19,44

Jodid neben Bromid.

Nr.	KJ-Lösung	KBr-Lösung (1 *ccm* = 1 *mg* Br) *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	2 n-Salzsäure *ccm*	0,1 n-Thiosulfat-Lösung Verbrauch *ccm*	Sollwert *ccm*
1	10 *ccm* 0,0167 n-Lösung	10	20	40	10,0	10,0
2	10 *ccm* 0,0167 n-Lösung	10	30	50	10,0	10,0
3	10 *ccm* = 10 *mg* J′ . . .	10	20	40	4,70	4,72
4	20 *ccm* = 20 *mg* J′ . . .	120	210	50	9,48	9,44

2. Jodid neben Bromid mit Hypochlorit in alkalischer Lösung.

Hypochlorit oxydiert Jodid in alkalischer Lösung quantitativ zu Jodat. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$J' + 3\,ClO' = JO_3' + 3\,Cl'.$$

Bei der Chlorkalkbestimmung nach J. Pontius[1]) wird die Lösung des Hypochlorits (Chlorkalks) nach Zusatz von Natriumbicarbonat so lange mit 0,0167 (1/60) n-Kaliumjodidlösung als Maßflüssigkeit titriert, bis sich die zugefügte Stärkelösung rein blau zu färben beginnt. Die unten mitgeteilten Versuche hatten den Zweck, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen Hypochlorit als Maßflüssigkeit zur direkten Titration von Jodid neben Bromid benutzt werden kann.

Als zweckdienliche Maßflüssigkeit erwies sich eine aus Chlorkalk (Caporit) mit Sodalösung hergestellte Natriumhypochloritlösung.

Zur Bereitung dieser Titerflüssigkeit löst man etwa 10 *g* Chlorkalk (Caporit) in Wasser, fällt den Kalkgehalt mit 5%iger Natriumcarbonatlösung in kleinem Überschuß und filtriert. Den Gehalt des klaren Filtrats an aktivem Chlor bestimmt man nach dem Verfahren von Pontius und verdünnt die Natriumhypochloritlösung auf 0,1 n. Sie bleibt, in brauner Flasche im Dunkeln aufbewahrt, längere Zeit titerbeständig. Die Einstellung der Hypochloritlösung zum Zweck der direkten Titration von Jodid geschieht in folgender Weise. Zu 20 *ccm* 0,0167 n-Kaliumjodidlösung (2,767 *g* KJ im Liter gelöst) fügt man 0,5—1 *g* $NaHCO_3$

[1]) Chem. Ztg. **28**, 59 (1904); vergl. diese Ztschrft. **79**, 374, 387 (1930).

und läßt aus einer Bürette die Natriumhypochloritlösung hinzufließen. Das zunächst ausgeschiedene braune Jodidjod wird nach und nach zu Jodat oxydiert; nach dem Eintreten einer lichtgelben Färbung setzt man Stärkelösung hinzu und titriert die tief blaue Lösung bis zur bleibenden Entfärbung. Bei der Titration von bromidfreier Jodidlösung kehrt vor erreichtem Endpunkt die blaue Jodstärkefarbe wiederholt zurück. Dieses Verhalten reiner Jodidlösungen ist bei Gegenwart von Bromid nicht so auffallend, und der Umschlag von Blau in Farblos erfolgt ziemlich scharf; nur muß man gegen Ende stets zuwartend und vorsichtig tropfenweise titrieren. Es ist daher geboten, bei der Einstellung des Hypochlorits auf die 0,0167 n-Kaliumjodidlösung dieser einige Tropfen 1%iger Kaliumbromidlösung zuzusetzen.

An Stelle des Natriumbicarbonats kann man als Alkalisierungsmittel 5—10 *ccm* kaltgesättigte Boraxlösung benutzen. 1 *ccm* 0,1 n-Hypochloritlösung entspricht 2,767 *mg* Kaliumjodid oder 2,117 *mg* J'.

Die folgenden Tabellen enthalten die Titereinstellungen von Hypochloritlösung auf die 0,0167 n-Kaliumjodidlösung bezw. die Ergebnisse der direkten Jodidtitrationen mit Hypochloritlösung des genannten Gehaltes.

Tabelle I.

Nr.	0,0167 n-KJ-Lösung *ccm*	1%ige KBr-Lösung *ccm*	$NaHCO_3$ *g*	Hypochlorit-Lösung *ccm*
1	20,0	1	1	18,45
2	20,0	10	1	18,48
3	10,0	10	1	9,28
4	11,5	10	1	10,75
5	21,5	—	1	20,0
6	21,5	1	1	20,0
7	21,5	5	1	20,0
8	21,5	10	1	20,0

Die auf 0,0167 n-Jodidlösung eingestellte Hypochloritlösung ist somit 0,1075 n.

Tabelle II.

Nr.	0,0167 n-KJ-Lösung *ccm*	1%ige KBr-Lösung *ccm*	Zusatz	Hypochlorit-Lösung *ccm*
1	20,0	—	$NaHCO_3$	19,8
2	20,0	—	Borax	19,8
3	20,0	2,0	$NaHCO_3$	19,8
4	20,0	2,0	Borax	19,8

Die eingestellte Hypochloritlösung ist 0,101 n.

Direkte Titration der Kaliumjodidlösung (1,307 *g* KJ im Liter = 1 *g* J′). Maßflüssigkeit: 0,1 n-Hypochloritlösung, eingestellt auf 0,0167 n-Jodkaliumlösung. 1 *ccm* der Jodidlösung (= 1 *mg* J′) verbraucht zur Oxydation 0,472 *ccm* 0,1 n-Hypochloritlösung.

Tabelle III.

Nr.	KJ-Lösung (1 *ccm* = 1 *mg* J′) *ccm*	KBr-Lösung (1 *ccm* = 1 *mg* Br′) *ccm*	$NaHCO_3$ *g*	Hypochlorit-Lösung gefunden *ccm*	Hypochlorit-Lösung entsprechend 0,1 n-Lösung *ccm*	Sollwert *ccm*
1	10	—	1	4,55	4,74	4,72
2	10	10	1	4,55	4,74	4,72
3	20	10	1	9,10	9,46	9,44
4	30	10	1	13,65	14,19	14,16

Tabelle IV.

Nr.	KJ-Lösung (1 *ccm* = 1 *mg* J′) *ccm*	1%ige KBr-Lösung *ccm*	$NaHCO_3$ *g*	Hypochlorit-Lösung gefunden *ccm*	Hypochlorit-Lösung entsprechend 0,1 n-Lösung *ccm*	Sollwert *ccm*
1	10	10	1	4,45	4,74	4,72
2	20	10	1	9,08	9,45	9,44
3	30	10	1	13,65	14,19	14,16

Die Jodidlösung der Tabellen III und IV wurde zehnfach verdünnt und mit Hypochlorit 10facher Verdünnung titriert.

Die verdünnte Hypochloritlösung, auf 0,00167 n-Kaliumjodidlösung eingestellt, erwies sich als 0,0104 n.

In der folgenden Tab. V (S. 178) bedeutet A die Anzahl *ccm* verdünnter KJ-Lösung (0,1307 *g* KJ im Liter; 1 *ccm* = 0,1 *mg* J′), B die Anzahl *ccm* der zugesetzten 1%igen KBr-Lösung.

Es läßt sich somit 1 *mg* Jod-Ion neben 0,1 *g* KBr in 20 *ccm* Lösung mit 0,01 n-Hypochloritlösung befriedigend titrieren.

Kaliumjodid-Bromidlösung (0,5 *g* KJ + 0,25 *g* KBr in 100 *ccm* Lösung) wurde mit 0,095 n-Hypochloritlösung titriert. 10 *ccm* der Jodid-Bromidlösung, mit 10 *ccm* Wasser und 1 *g* $NaHCO_3$ versetzt, verbrauchten 19,18, 19,20, 19,18 *ccm* Hypochloritlösung = 18,1 *ccm* 0,1 n-Lösung (Sollwert 18,08 *ccm*). Dasselbe Lösungsgemisch, 10fach verdünnt und mit 0,009 n-Hypochloritlösung titriert, ergab für 10 *ccm* einen Hypochloritverbrauch von 19,2, 19,2, 19,2 *ccm* = 18,05 *ccm* 0,01 n-Lösung.

Tabelle V.

Nr.	A	B	$NaHCO_3$	Hypochlorit-Lösung		Sollwert
				verbraucht	entsprechend 0,01 n-Lösung	
			g	*ccm*	*ccm*	*ccm*
1	10	10	1	4,60	4,78	4,72
2	10	10	1	4,55	4,73	„
3	10	10	1	4,55	4,73	„
4	10	10	1	4,60	4,78	„
5	20	10	1	9,15	9,50	9,44
6	20	10	1	9,10	9,46	„

5 *ccm* einer 0,1 n-Kaliumjodidlösung (= 83,3 *mg* KJ) + 15 *ccm* 1%ige KBr-Lösung + 1 *g* $NaHCO_3$ verbrauchten zur Oxydation zu Jodat: 30,9, 30,85, 30,9 *ccm* 0,097 n-Hypochloritlösung = 29,97 *ccm* 0,1 n-Lösung (Sollwert 30,0 *ccm*).

10 *ccm* einer 0,05 n-Kaliumjodidlösung + 10 *ccm* 1%ige KBr-Lösung verbrauchten 30,85, 30,90, 30,95 *ccm* 0,097 n-Hypochloritlösung. Mittelwert: 30,9 *ccm* = 30,0 *ccm* 0,1 n-Lösung.

0,2368 *g* KJ, von fremder Hand eingewogen, wurden in 100 *ccm* Wasser gelöst. 10 *ccm* dieser Lösung + 10 *ccm* 1%ige KBr-Lösung, mit 1 *g* $NaHCO_3$ versetzt, verbrauchten: 9,0 *ccm* 0,0952 n-Hypochloritlösung, das sind 8,58 *ccm* einer 0,1 n-Lösung. 20 *ccm* verbrauchten 17,14 *ccm* 0,1 n-Hypochloritlösung. Gefunden wurden somit: $27{,}67 \times 8{,}58 = 0{,}2372$ *g* KJ.

Wurde die 10fach verdünnte Lösung mit einer 0,01 n-Hypochloritlösung titriert, so wurden für 10 *ccm* KJ-Lösung 8,60 *ccm* und für 20 *ccm* 17,2 *ccm* verbraucht. Gefunden wurden somit 0,02376 *g* in 100 *ccm* der verdünnten Lösung.

3. Jodat neben Bromat.

In einer Probe des Gemisches bestimmt man die Summe der beiden Anionen ($JO_3' + BrO_3'$) in üblicher Weise jodometrisch. Dieser Wert wird mit A bezeichnet.

In 20 *ccm* einer zweiten Probe reduziert man Jodat und Bromat zu Jodid und Bromid, indem man zu der mit 2 *ccm* n-Schwefelsäure (oder n-Salzsäure) angesäuerten Probe bis zur vollständigen Entfärbung des ausgeschiedenen Jods 1%ige Kaliumbisulfitlösung zutropfen läßt und den kleinen Sulfitüberschuß durch Kochen entfernt, nach dem Erkalten mit $NaHCO_3$ alkalisch macht und schließlich das Jodid mit eingestellter Hypochloritlösung titriert.

Man kann die Reduktion auch durchführen, indem man nach Zusatz von Stärke die Bisulfitlösung bis zum Verschwinden der blauen Jodstärkefarbe zutropfen läßt, hierauf mit $NaHCO_3$ neutralisiert und mit Hypochlorit titriert. $J' + 3\,ClO' = JO_3' + 3\,Cl'$. Dieser Wert wird mit B bezeichnet.

1 *ccm* 0,1 n-Hypochloritlösung entspricht 2,917 *mg* JO_3'.

Versuchsergebnisse:

Titer: 10 *ccm* 0,0167 n-KJ-Lösung entsprechen 10,32 *ccm* Hypochloritlösung.

0,1 n-KJO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Hypochloritverbrauch *ccm*
10	10	10,32
20	20	20,60
30	10	30,98

Die Bromatmenge ergibt sich aus der Differenz A—B. Eine Differenz von 1 *ccm* 0,1 n-Lösung entspricht 2,134 *mg* BrO_3'.

4. Jodat, Bromat und Jodid nebeneinander.

Verfahren I.

In einer Probe des Gemisches bestimmt man das Jodid (A = J'), indem man mit Hypochloritlösung bekannten Gehaltes oxydiert bezw. titriert (vergl. unter 2, S. 175). In einer zweiten Probe wird die Summe von Jodat und Bromat ($B = JO_3' + BrO_3'$) in üblicher Weise jodometrisch bestimmt. In einer dritten angesäuerten Probe reduziert man das ursprünglich vorhandene Jodat und Bromat mittels 1%iger Kaliumbisulfitlösung (vergl. unter 3, S. 178) und titriert das ursprünglich vorhandene Jodid und das reduzierte Jodat mit der eingestellten Hypochloritlösung ($C = J' + JO_3'$).

A gibt den Jodidgehalt, A + B — C den Bromatgehalt und C — A den Jodatgehalt an.

Verfahren II.

In einer Probe bestimmt man wie oben das Jodid mittels Hypochloritlösung von bekanntem Gehalt (A = J'). In einer zweiten Probe wird $B = JO_3' + BrO_3'$ jodometrisch titriert. Zu einer dritten Probe fügt man die zur Oxydation des Jodids notwendige Hypochloritlösung, verdünnt mit Wasser zu 50 *ccm*, vermischt hierauf mit 50 *ccm* 2 n-Salzsäure, setzt nach 1 Stde. Phenol und Kaliumjodidlösung hinzu (vergl. unter 1, S. 173) und titriert mit Thiosulfat ($C = J' + JO_3'$). Die Berechnung erfolgt wie beim Verfahren I.

100 *ccm* der Lösungsgemische enthielten:

0,0167 n-KJ-Lösung *ccm*	0,1 n-KJO_3-Lösung *ccm*	0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*
50	25	25
20,25	23,85	25,0
22,4	50,0	10,0

20 *ccm* der Probe 1 verbrauchten 0,1 n-Hypochloritlösung *ccm*:

$A = J'$	10,0	4,09	4,45
	9,98	4,05	4,50

20 *ccm* der Probe 2 verbrauchten 0,1 n-Thiosulfatlösung *ccm*:

$B = JO_3' + BrO_3'$.	10,0	9,8	12,0
	10,0	9,77	12,0

20 *ccm* der Probe 3 verbrauchten 0,1 n-Hypochloritlösung *ccm*:

$C = J' + JO_3'$. . .	15,0	8,82	14,50
	15,0	8,86	14,54[1])

In 20 *ccm* der Proben waren somit *ccm*:

A = Jodid	C—A = Jodat	B + A—C = Bromat
10,0	5,0	5,0
4,06	4,77	5,0
4,48	10,0	2,0

5. Jodid neben Bromid.

In neutraler oder alkalischer Lösung oxydiert Permanganat Jodid zu Jodat:

$$J' + 2\,MnO_4' + H_2O = JO_3' + 2\,OH' + 2\,MnO_2.$$

Die Reaktion benutzte M. Gröger[2]) zur Titration von Jodid, indem er dieses mit überschüssiger Permanganatlösung zu Jodat oxydierte, den Überschuß an Permanganat mit etwas Alkohol zerstörte, das Gemisch filtrierte und nach gründlichem Auswaschen des Manganperoxydhydrat-Niederschlages im klaren angesäuerten Filtrat nach Zusatz von Kaliumjodid das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmte.

[1]) 0,1 n-Thiosulfat-Lösung nach Verfahren II. — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. 7, 52 (1894); vergl. diese Ztschrft. 35, 209 (1896).

Grögers Methode liefert gute Resultate, hat aber den Nachteil, zeitraubend zu sein. Um das Verfahren abzukürzen, wurde folgende Modifikation erprobt.

In einem Meßkolben mit den Marken 100 und 110 *ccm* fügt man zur abgemessenen Menge der Jodid-Bromidlösung auf dem Wasserbad bei 80° 0,1 n-Permanganatlösung bis zur bleibenden Rötung des Reaktionsgemisches hinzu. Zugabe von etwa 0,5 *g* Kochsalz sowie von etwas Gipswasser beschleunigt die Ausflockung des Manganperoxydhydrats. Der Überschuß an Permanganat wird mit einigen Tropfen Alkohol zerstört, das Gemisch abgekühlt, und bis zur Marke 110 *ccm* mit Wasser aufgefüllt. Schließlich filtriert man 100 *ccm* durch ein Faltenfilter, versetzt mit Jodkalium, säuert an und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung.

1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 2,115 *mg* J'.

a) Kaliumjodidlösung: 1,307 *g* KJ in 1 *l*. 1 *ccm* enthält 1 *mg* J'. Es wurden gefunden:

KJ-Lösung	0,1 n-Thiosulfat-Lösung		
	für 100	für 110	Sollwert
ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*
10	4,3	4,73	4,72
20	8,55	9,41	9,44
30	12,96	14,26	14,16
40	17,25	18,98	18,88
50	21,50	23,65	23,60

b) Die KJ-Lösung 10fach verdünnt.

Hiervon werden 10 *ccm* (= 1 *mg* J') mit 0,5 *g* KBr und 50 *ccm* Wasser versetzt, mit 5 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung oxydiert und wie oben weiter behandelt; 100 *ccm* Filtrat verbrauchten für das ausgeschiedene Jod 4,30 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung, also für 110 *ccm* 4,73 *ccm*.

c) 0,5 *g* KJ in 100 *ccm* Lösung.

Hiervon wurden 10 *ccm* im Kochkolben mit 40 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung oxydiert; der Überschuß wurde mit 10 *ccm* 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zerstört und durch 5 min langes Kochen der Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd entfernt. Nach dem Abkühlen wurde auf 110 *ccm* aufgefüllt; dann wurden 100 *ccm* abfiltriert. Zusatz von 0,5 *g* NaCl beschleunigt die Körnung des Mangansuperoxydniederschlages und erleichtert die Filtration.

100 *ccm* des angesäuerten Filtrats verbrauchten nach Zusatz von KJ in vier Fällen: 16,40, 16,45, 16,47, 16,40 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. Mittelwert: 16,4 *ccm*, für 110 *ccm* demnach 18,04 *ccm* (Sollwert 18,02 *ccm*).

6. Perjodat neben Jodat.

In saurer Lösung wird Perjodat durch Jodid zu Jod reduziert:

$$JO_4' + 7\,J' + 8\,H^{\cdot} = 4\,J_2 + 4\,H_2O \quad \text{(I)}$$

in alkalischer Lösung aber durch Wasserstoffperoxyd nach der Gleichung:

$$JO_4' + H_2O_2 = JO_3' + O_2 + H_2O$$

unter Sauerstoffabgabe zu Jodat umgesetzt. Hiervon kann man Gebrauch machen, um Perjodat neben Jodat zu bestimmen, indem man nach erfolgter Reduktion das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen vollständig entfernt, zu der abgekühlten Flüssigkeit Kaliumjodid fügt, ansäuert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert:

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O \quad \text{(II)}$$

Aus der Differenz beider Titrationen läßt sich das Perjodat berechnen: (I—II), d. i. J_2 (aus $JO_4' + JO_3'$) — J_2 (aus JO_3') = J_2 (aus JO_4'). Die Differenz von 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 1 *ccm* 0,05 m-Perjodatlösung.

Kaliumperjodatlösung.

a) 20 *ccm* +KJ, angesäuert, verbrauchten 9,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (I).

20 *ccm* +10 *ccm* 2 n-Natronlauge +5 *ccm* 3%ige H_2O_2-Lösung verbrauchten (nach dem Kochen abgekühlt, mit KJ versetzt und angesäuert) 6,75 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (II).

I—II = 9,0 — 6,75 = 2,25; 4 × (I—II) = 9,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung für J_2 (aus JO_4').

Kaliumperjodat und Kaliumjodat.

b) 20 *ccm* KJO_4-Lösung +10 *ccm* 0,1 n-KJO_3-Lösung, angesäuert und mit KJ versetzt, verbrauchten für das ausgeschiedene Jod 19,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (I).

20 *ccm* der KJO_4-Lösung +10 *ccm* 0,1 n-KJO_3-Lösung, mit Natronlauge und H_2O_2 wie oben behandelt, verbrauchten, nach dem Ansäuern mit KJ versetzt, 16,75 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (II).

4 (I—II), d. i. (19,0 — 16,75) × 4 = 9,0 *ccm* Thiosulfatlösung für J_2 aus JO_4' und 19,0 — 9,0 = 10 *ccm* für ursprünglich vorhandenes Jodat.

Kaliumperjodat (kryst.). a) 0,719 *g* KJO_4 +20 *ccm* 2 n-NaOH-Lösung +2 *g* KJ wurden im 250 *ccm*-Meßkolben unter Zusatz von Wasser gelöst; die Lösung wurde bis zur Marke aufgefüllt.

Hiervon wurden 25 *ccm* entnommen, mit KJ versetzt und mit Salzsäure angesäuert; es wurden verbraucht 25,0 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (I).

b) 0,719 *g* KJO_4 +20 *ccm* 2 n-NaOH-Lösung +10 *ccm* 3%ige H_2O_2-Lösung wurden 5 min lang (nach Zusatz von etwas Bimssteinpulver) gekocht; die Lösung wurde abgekühlt, in einen 250 *ccm*-Meßkolben überführt und zur Marke aufgefüllt. Hiervon wurden 25 *ccm* entnommen,

angesäuert, mit KJ versetzt; es wurden verbraucht 18,75 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (II).

I — II = 25,0 — 18,75 = 6,25 *ccm*.

Differenz: 6,25 . 4 = 25,0 *ccm* (berechnet 25,0 *ccm*).

c) 0,5 *g* KJO_4 (kryst.) wurden im 250 *ccm*-Meßkolben mit 50 *ccm* 0,1 n-KJO_3-Lösung, 40 *ccm* n-NaOH-Lösung und 1 *g* KJ versetzt und gelöst. Nach ½ Stde. wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt; dann verbrauchten 25 *ccm* der Mischung, nachdem sie angesäuert und mit KJ versetzt worden waren, 22,40 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (I).

d) 0,5 *g* KJO_4, 50 *ccm* 0,1 n-KJO_3-Lösung und 40 *ccm* n-NaOH-Lösung wurden mit 10 *ccm* 3%iger H_2O_2-Lösung behandelt und mit etwas Bimssteinpulver versetzt; dann wurde 5 min gekocht. Nach dem Erkalten wurde auf 250 *ccm* aufgefüllt. 25 *ccm* dieser Lösung verbrauchten nach Zusatz von KJ nach dem Ansäuern 18,05 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (II).

4 (I—II) = 4 (22,40 — 18,05) = 17,4.

KJO_4' = 17,40 *ccm* (Sollwert 17,38 *ccm*).

KJO_3 = (22,4 — 17,4) = 5,0 *ccm* (Sollwert 5,0 *ccm*).

IV.

Zur Bestimmung des Phenols nach der Methode von W. F. Koppeschaar[1]).

Diese Methode beruht bekanntlich auf der Bromierung des Phenols zu Tribromphenol nach der Reaktionsgleichung

$$C_6H_5OH + 3\,Br_2 = 3\,HBr + C_6H_2Br_3OH$$

und der jodometrischen Bestimmung des Bromüberschusses. Eine Modifikation der Methode Koppeschaar ohne Anwendung von Jodid wird folgenderweise ausgeführt.

In 25 *ccm* etwa 0,01 m-Phenollösung löst man 0,5 *g* Kaliumbromid, setzt 10 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und läßt aus einer Bürette 0,1 n-Kaliumbromatlösung zufließen bis zu bleibender Gelbfärbung durch Brom.

Nach 5 min Stehen in der verschlossenen Flasche fügt man 10 *ccm* 0,1 n-Arsenitlösung hinzu und titriert mit Bromat bis zu Ende (Indikator Methylorange).

1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 1,567 *mg* Phenol. 25 *ccm* Phenollösung, nach W. F. Koppeschaar bestimmt, verbrauchten 16,5 *ccm* 0,1 n-Bromatlösung.

In der folgenden Tabelle bedeutet der Ausdruck (B + b) die angewendete Anzahl *ccm* 0,1 n-Bromatlösung vor und nach Zusatz von Arsenit, der Ausdruck (B + b) — 10 den Bromatverbrauch für das Phenol:

[1]) Diese Ztschrft. **15**, 233 (1876).

Phenol-Lösung *ccm*	(B + b)	0,1 n-As_2O_3-Lösung *ccm*	(B + b) — 10	Sollwert
20,0	15,5 + 7,7	10	13,20	13,20
20,0	20,0 + 3,18	10	13,18	13,20
18,0	15,2 + 6,75	10	11,90	11,88
20,9	22,3 + 1,50	10	13,80	13,76
25,0	25,0 + 1,50	10	16,50	16,50
30,0	25,0 + 4,85	10	19,85	19,80

Neue Schnellmethode zur Bestimmung des Sulfidschwefels.

Von

L. M. Jolson, E. J. Djaditschewa und L. B. Ginsburg[1]).

Staatl. wissenschaftliches Untersuchungsinstitut
zur Erforschung der farbigen Metalle, Moskau.

[Eingegangen am 13. Mai 1937.]

Die einzige Möglichkeit zur schnellen Bestimmung des Sulfidschwefels besteht darin, ihn zu verbrennen und die Verbrennungsprodukte aufzufangen und maßanalytisch zu bestimmen. Diese Art der Bestimmung, die zur Kontrolle in der metallurgischen und chemischen Industrie von großer Wichtigkeit ist, hat als erster W. G. Mixter[2]) vorgeschlagen. Dann folgte K. Zulkowsky[3]), der die Verbrennung im Sauerstoffstrom ausführte und die Verbrennungsprodukte in einer sulfatfreien Natriumbromatlösung auffing. P. Jannasch[4]) leitete den Sauerstoff durch rauchende Salpetersäure und erreichte damit eine vollständige Oxydation des Schwefels.

M. Dennstedt[5]) und seine Mitarbeiter führten die Verbrennung im elektrischen Ofen eigener Konstruktion aus und benutzten zur Absorption Bleisuperoxyd oder auf 300—450° erhitzte Soda. Im Jahre 1929/1930 hat ferner Popow[6]) im Laboratorium der Konstantinower chemischen Fabrik eine Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in Kohlenkiesen ausgearbeitet, die aber auch auf einer Verbrennung beruht.

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **12**, 212 (1873). — [3]) Ber. d. Österr. chem. Ges. **3**, 2 (1881). — [4]) Journ. f. prakt. Chem. **40**, 233, 237 (1889); vergl. diese Ztschrft. **33**, 216, 217 (1894). — [5]) M. Dennstedt, Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 1134 (1905). M. Dennstedt und F. Hassler, Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 1562 (1905); **19**, 1668 (1906). — [6]) Unveröffentlichte Arbeit.

Popow führt die Verbrennung im Sauerstoffstrom (2 Blasen je Sek.) aus und leitet die Verbrennungsgase durch verdünnte Normallauge, die sich in einem 10 Kugel-Rohr nach Lunge und zwei Winklerschen Schlangenrohren befindet. Die vorgelegte Lauge titriert Popow zuerst mit Salzsäure und dann das gebildete Bisulfit mit Jod, oder er oxydiert dieses mit Wasserstoffsuperoxyd und titriert mit Lauge.

W. P. Semljanizyn[1]) schlägt eine Methode vor, die sich nur dadurch von der Popowschen Arbeitsweise unterscheidet, daß er einen elektrischen Ofen benutzt, Luft durchsaugt (1 Blase je 10 Sek.) und die Winklerschen Schlangenrohre fortläßt.

Alle diese Methoden konnten die Methode nach Lunge nicht aus der Praxis verdrängen, und zwar hauptsächlich aus dem Grund, weil sie zu viel Zeit erforderten und ungleichmäßige Resultate ergaben. Die Beschickung der Verbrennungsrohre, ihre jedesmalige Vorbereitung, die langsam und vorsichtig durchzuführende Verbrennung selbst, besonders im Sauerstoffstrom, die Änderung der Temperatur während der Verbrennung von 600—1000°, die langwierige Verarbeitung der vorgelegten Lösungen und endlich die meistens gravimetrisch durchgeführte Bestimmung des Schwefels als Bariumsulfat oder Benzidinsulfat boten zu viel Hindernisse.

Keiner der genannten Autoren gibt ferner in seinen Arbeiten eine genaue Zeitberechnung an, doch läßt sich aus den gegebenen Hinweisen die Dauer einer jeden Bestimmung auf 1½ Stdn. berechnen.

Die guten Ergebnisse, die man mit den Methoden nach C. Holthaus[2]), J. Kassler[3]), A. Vita[4]), K. Swoboda[5]) u. a. bei der Schwefelbestimmung in Roheisen innerhalb von 10—15 min erhält, berechtigen aber zu der Annahme, daß man bei Einhaltung bestimmter Bedingungen auch bei der Bestimmung des Sulfidschwefels in Pyriten, sulfidischen Erzen und anderen Produkten ebensolche Resultate erzielen kann. Es werden daher die nachstehenden Untersuchungen ausgeführt.

Bestimmung des Schwefels in kupferhaltigem Pyrit.

Apparatur.

Zu den Versuchen wurde ein kupferhaltiger Pyrit mit 47,40% Schwefel benutzt, dessen Schwefelgehalt nach der Schmelzmethode (Aufschließen mit Natriumsuperoxyd) bestimmt worden war. In diesem Pyrit waren an Sulfatschwefel 0,04% als lösliche Sulfate und 0,36% in Form unlöslicher Sulfate vorhanden, so daß sich ein Gehalt an Sulfidschwefel von etwa 47,0% ergab. Der Pyrit wurde zuerst so weit zerkleinert,

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 204 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 80 (1933). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 76, 143 (1934). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **84**, 195 (1931). — [5]) Diese Ztschrft. **77**, 269 (1929).

daß die Probe restlos durch ein Sieb von 100 Maschen hindurchging. Die benutzte Apparatur zeigt Abb. 16. Das Rheometer (1), das von 0—1,5 *l*/min kalibriert war, wurde zur Regulierung des durchgesaugten Luft- oder Sauerstoffstromes benutzt. Die zwei Trockentürme nach Fresenius (2,2) waren mit granuliertem Natronkalk gefüllt und dienten zur Reinigung der Luft oder des Sauerstoffs von etwa vorhandenem Schwefeldioxyd. Die Verbrennung der Substanz erfolgte in dem Porzellanrohr (3) von 50 *cm* Länge und 15—17 *mm* Durchmesser; ein Glasrohr (4) stellte die Verbindung zwischen dem Verbrennungsrohr und der Vorlage her. Zwei Nutschen (5,5) verteilten die Gasblasen; zwei aus Glasröhren

Abb. 16.

hergestellte Cylinder (6,6) von 40 *mm* Durchmesser und 150 *mm* Höhe absorbierten die schweflige Säure. Und endlich fand eine Luftpumpe (7) zum Durchsaugen der Luft oder des Sauerstoffs Verwendung. Das Verbrennungsrohr befand sich in einem elektrischen Röhrenofen (8) von 300 *mm* Länge, der mit Nichrom oder Platin umwickelt war. Parallel mit dem Rohr (3) war im Ofen (8) ein Thermoelement eingebaut, das mit einem genau kalibrierten Galvanometer verbunden war. In das Stromnetz waren noch ein Rheostat und ein Thermoregulator eingeschaltet, die zur genauen Regulierung der Temperatur des Ofens dienten, in Abb. 16 aber nicht abgebildet sind. Die Nutschen (5,5) die, wie aus dem weiteren ersichtlich ist, von entscheidender Bedeutung für die Genauigkeit der Resultate sind, waren aus gläsernen Büchnertrichtern mit porösen Glasplatten Nr. 2 hergestellt und besaßen einen Durch-

messer von 25 *mm*. Ihre Herstellung erfolgte in der Weise, daß der obere Teil bis zur Platte abgeschnitten wurde (Abb. 17).

In das Rohr (3) brachten wir das Porzellanschiffchen mit der Einwage mit Hilfe eines Eisendrahtes (2 *mm* Durchmesser), welcher am Ende hakenförmig umgebogen war. Der Draht soll so lang sein, daß man mit ihm das Schiffchen genau bis zur Mitte des Ofens vorschieben kann und daß dabei noch ein kurzes Stück aus dem Rohr herausragt, das beim Verschließen des Rohres in das Glasrohr (4) hineingeschoben wird. Alle Versuche wurden mit einer Einwage von genau 0,2 *g* und einer Natronlauge ausgeführt, von der 1 *ccm* 3,738% Schwefel entsprach.

Einfluß der Temperatur.

Zur Feststellung des Einflusses der Temperatur auf den Gang der Verbrennung wurden die Verbrennungen bei verschiedenen Temperaturen in einem Luftstrom von 1 *l*/min ausgeführt. In die Absorptionsgefäße gaben wir je 25 *ccm* der käuflichen 3%igen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung, neutralisierten sie genau gegen Neutralrot, setzten dann die Stopfen mit den Nutschen ein und verbanden die Absorptionsgefäße mit dem Rohr. In das aus dem Ofen ragende Ende des offenen Rohres legten wir das Schiffchen mit der Einwage, welches wir schnell weiterschoben, schlossen dann das Rohr mit dem Stopfen, durch den das Glasrohr (4) ging und führten die Verbrennung in 10 min aus. Wir hatten durch Vorversuche festgestellt, daß nach 10 min langer Verbrennung kein Schwefeldioxyd mehr entwickelt wurde.

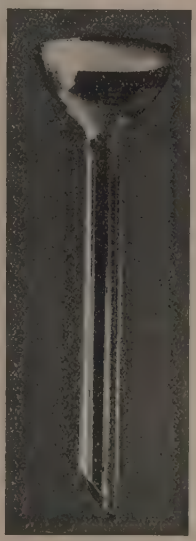


Abb. 17.

Nach Beendigung der Verbrennung wurde das Schiffchen an dem Draht herausgezogen; die Nutschen wurden in die Cylinder von außen und innen gut abgespritzt, ebenso auch die Seitenwände der Cylinder, und dann wurde in diesen direkt die Titration mit einer Lauge von der oben angegebenen Konzentration bis zum Umschlag in Gelb ausgeführt. Hierbei ist zu bemerken, daß ein Farbumschlag im zweiten Cylinder nur in den seltensten Fällen eintritt; es genügen zur Neutralisation dann gewöhnlich 1—2 Tropfen der Lauge. Der zweite Cylinder dient also mehr zur Kontrolle und die in ihm enthaltenen 25 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd-Lösung reichen für mehr als 50 Bestimmungen aus. Die Titration führten wir direkt in den Cylindern aus; wir rührten dabei mit einem Glasstab um, da die hohe Cylinderform für ein Umschwenken ungünstig ist. Die erhaltenen Resultate gibt Tabelle I (S. 188) an.

Tabelle I.

Temperatur	500°	550°	600°	650°	700°	750°
Verbraucht Natronlauge *ccm* I	11,90	11,90	11,95	11,95	12,40	12,35
„ „ „ „ II	11,90	11,90	11,95	11,95	12,35	12,40
Gehalt an Schwefel . . % I	44,48	44,48	44,67	44,67	46,36	46,16
„ „ „ . . % II	44,48	44,48	44,67	44,67	46,16	46,36
Mittlere Differenz . . . %	— 2,52	— 2,52	— 2,33	— 2,33	— 0,74	— 0,74

Temperatur	800°	850°	900°	950°	1000°
Verbraucht Natronlauge *ccm* I	12,45	12,40	12,45	11,50	11,50
„ „ „ II	12,50	12,50	12,50	11,50	11,50
Gehalt an Schwefel . . % I	46,54	46,36	46,54	42,99	42,99
„ „ „ . . % II	46,72	46,72	46,72	42,99	42,99
Mittlere Differenz . . . %	— 0,37	— 0,46	— 0,37	— 4,01	— 4,01

Die Resultate der Tabelle gestatten folgende Schlußfolgerungen:

1. Den maximalen Schwefelgehalt erhält man bei einer Temperatur von 800—900°, die eine vollständige Verbrennung der Sulfide von Kupfer und Eisen gewährleistet.

2. Bei einer Temperatur von über 900° erhält man infolge des Zusammenbackens der Probe zu niedrige Resultate.

3. Zwischen 800 und 900° bleiben sich die Resultate gleich.

Einfluß der Schnelligkeit des Luftstromes.

Diese Versuchsreihe wurde bei einer Verbrennungstemperatur von 900° unter wechselnder Schnelligkeit des Luftstromes und unter strenger Einhaltung der sonstigen oben genannten Bedingungen ausgeführt.

Die erhaltenen Werte sind in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

Schnelligkeit des Luftstromes	Verbraucht Natronlauge I *ccm*	Verbraucht Natronlauge II *ccm*	Schwefel I %	Schwefel II %	Mittlere Differenz %
0,5 *l*/min	11,90	12,00	44,48	44,86	— 2,33
1,0 „	12,55	12,55	46,91	46,91	— 0,09
1,5 „	12,25	12,05	45,79	45,04	— 1,59

Aus den Resultaten ersieht man folgendes:

1. Die höchsten Werte erhält man bei einem Luftstrom von 1 *l*/min.

2. Bei schwächerem oder stärkerem Luftstrom sind die Werte schwankend und viel zu niedrig.

3. Die Geschwindigkeit des Luftstromes beeinflußt die Resultate stark.

Einfluß der Verwendung von Sauerstoff statt Luft.

Dazu wurden zwei Bestimmungen unter den genannten optimalen Bedingungen unter Durchsaugen von Luft in Menge von 1 *l*/min und ebenso zwei Bestimmungen unter Durchsaugen von Sauerstoff in der gleichen Menge durchgeführt. Die Resultate zeigt Tab. III.

Tabelle III.

	Verbraucht Natronlauge		Gehalt an Schwefel		Mittlere Differenz
	I	II	I	II	
	ccm	*ccm*	%	%	%
Luft	12,50	12,55	46,72	46,91	— 0,19
Sauerstoff . . .	12,40	12,45	46,36	46,54	— 0,55

Mithin bewirkt Sauerstoff nur eine Erniedrigung der Werte; seine Anwendung ist daher zwecklos.

Einfluß der Art der Absorption des Schwefeldioxyds.

Unter den beschriebenen Bedingungen wurden zu diesem Zweck drei Versuchsreihen ausgeführt; es wurde benutzt

a) Wasserstoffsuperoxyd nach der Reaktion: $SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4$.

b) Wasserstoffsuperoxyd mit Zusatz von Natronlauge (10—11 *ccm*), nach der Reaktion: $SO_2 + H_2O_2 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$.

c) 1%ige Lösung von Silbernitrat nach der Gleichung:

$$2\,AgNO_3 + SO_2 + H_2O = Ag_2SO_3 + 2\,HNO_3.$$

Die erhaltenen Werte zeigt Tab. IV.

Tabelle IV.

Absorbens	Verbraucht Natronlauge		Gehalt an Schwefel		Mittlere Differenz
	I	II	I	II	
	ccm	*ccm*	%	%	%
H_2O_2-Lösung . .	12,50	12,55	46,72	46,91	— 0,19
H_2O_2-Lösung + Natronlauge .	12,20	12,25	45,61	45,89	— 1,25
$AgNO_3$-Lösung	12,25	12,25	45,89	45,89	— 1,11

Hieraus ersieht man, daß die höchsten Werte mit Wasserstoffsuperoxyd-Lösung als Absorbens erhalten wurden. Obwohl Silbernitrat-Lösung bei analogen Bestimmungen, z. B. bei der Analyse von Eisen (Methode Swoboda) verwendet wird, bewährt sie sich hier nicht. Bei

der Bestimmung des Schwefels im Pyrit ist mit einem großen Gehalt an Schwefel zu rechnen und der sehr feine Niederschlag von Ag_2SO_3 verunreinigt die Poren der Nutschen. Dadurch wird das Durchsaugen der Luft erschwert, worauf wohl die zu niedrigen Resultate zurückzuführen sind.

Einfluß der Indikatoren.

Es wurden drei Versuchsreihen durchgeführt, und zwar verwendeten wir als Indikatoren: Methylorange, Methylrot und Neutralrot.

Tabelle V.

Indikator	Verbraucht Natronlauge I *ccm*	Verbraucht Natronlauge II *ccm*	Gehalt an Schwefel I %	Gehalt an Schwefel II %	Mittlere Differenz %
Methylorange .	12,45	12,40	46,54	46,36	— 0,55
Methylrot . . .	12,45	12,40	46,54	46,36	— 0,55
Neutralrot . . .	12,50	12,55	46,72	46,91	— 0,19

Demnach wurden mit Neutralrot die besten Werte erhalten. Dieser Indikator gibt einen scharfen Umschlag von Rosa nach Gelb bei einem p_H-Wert von 6,8—8,4. Mit den anderen Indikatoren wurden, wenn auch wenig, so doch immerhin deutlich zu niedrige Werte erhalten und außerdem waren die Umschläge nicht so scharf zu erkennen.

Einfluß der Konzentration der Wasserstoffsuperoxyd-Lösung.

In diesen Versuchen wurden Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd verschiedener Konzentrationen vorgelegt und die Bestimmungen unter den bisher ausgearbeiteten Bedingungen ausgeführt.

Tabelle VI.

Konzentration der H_2O_2-Lösung %	Verbraucht Natronlauge I *ccm*	Verbraucht Natronlauge II *ccm*	Gehalt an Schwefel I %	Gehalt an Schwefel II %	Mittlere Differenz %
3,0	12,55	12,55	46,91	46,91	— 0,09
1,5	12,55	12,55	46,91	46,91	— 0,09
0,3	11,95	11,95	44,67	44,67	— 2,33
0,15	11,90	11,95	43,48	44,67	— 2,42

Wie ersichtlich, ist die Konzentration der Wasserstoffsuperoxyd-Lösung von großer Bedeutung für den Ausfall der Bestimmung. Zur Oxydation des Schwefeldioxyds ist es daher am besten, die käufliche 3%ige Wasserstoffsuperoxyd-Lösung mit Wasser im Verhältnis von 1:1 gemischt oder 2,5 *ccm* Perhydrol mit 47,5 *ccm* Wasser verdünnt anzuwenden. Man kann auch die unverdünnte, käufliche 3%ige Superoxyd-

Lösung nehmen; es ist aber dann besser, zwei Bestimmungen mit dem gleichen Absorbens auszuführen.

Einfluß der Dauer der Verbrennung.

Unter Einhaltung der bisherigen Bedingungen wurden zur Feststellung der erforderlichen Verbrennungsdauer Bestimmungen mit einer Verbrennungsdauer von 3—12 min ausgeführt.

Tabelle VII.

Verbrennungsdauer min	Verbraucht Natronlauge I ccm	Verbraucht Natronlauge II ccm	Gehalt an Schwefel I %	Gehalt an Schwefel II %	Mittlere Differenz %
3	12,10	12,10	45,23	45,23	— 1,77
5	12,25	12,25	45,79	45,79	— 1,21
7	12,40	12,40	46,36	46,36	— 0,64
10	12,55	12,55	46,91	46,91	— 0,09
12	12,50	12,55	46,73	46,91	— 0,18

Demnach erzielt man innerhalb 10 min eine vollständige Verbrennung.

Einfluß der Nutschen.

Es wurden vier Bestimmungen ausgeführt, und zwar zwei mit den selbst hergestellten Vorlagen und zwei Bestimmungen mit Absorptionsgefäßen vom Typus der von Holthaus angegebenen Apparatur.

Tabelle VIII.

Nutschen	Verbraucht Natronlauge I ccm	Verbraucht Natronlauge II ccm	Gehalt an Schwefel I %	Gehalt an Schwefel II %	Mittlere Differenz %
Eigene Konstruktion	12,50	12,50	46,73	46,73	— 0,27
Typ Holthaus	11,30	11,30	42,24	42,24	— 4,76

Die Anwendung der richtigen von uns entwickelten Absorptionsgefäße ist nach den obigen Ergebnissen daher von größter Bedeutung.

Versuche über Ersatz des Durchsaugens der Luft durch Durchblasen.

Da die Möglichkeit besteht, daß in manchen Laboratorien zeitweilig das Durchsaugen eines Luftstromes nicht durchführbar ist, wurden Versuche in der Weise ausgeführt, daß bei einer Verbrennungstemperatur von 900° 1 *l*/min Luft durch die beschriebene Apparatur durchgeblasen wurde.

Dabei verbrauchten wir zur Titration 10,60 bezw. 10,40 *ccm* Natronlauge; mithin wurde ein Schwefelgehalt von 39,6 bezw. 38,9% ermittelt, d. h. es wurden 7,4 und 8,1% weniger gefunden als dem wirklichen Gehalt entsprach. Die Fehlerquelle war leicht zu erkennen, nämlich Verflüchtigung des Schwefels und dadurch bedingte Verluste bei dem Einführen des Schiffchens mit der Einwage. Die Durchführung ergänzender Versuche bei 600, 700 und 800° ergab entsprechend höhere Werte von 44,96; 45,07 und 45,07% also Fehler von — 2,04 bis — 1,93%. Auch diese Fehler sind wohl vorwiegend auf Verluste beim Hineinschieben des Schiffchens in die erhitzte Mitte des Rohres zurückzuführen, obwohl eine Verflüchtigung des Schwefels bei diesen Temperaturen nicht bemerkt wurde. Ein Durchblasen der Luft bewirkt mithin Fehler von etwa — 2% bei einer Verbrennungstemperatur von 600—800°. Bei höherer Temperatur steigen die Verluste an Schwefel in entsprechender Weise infolge der Verflüchtigung des Schwefels nach der Gleichung: $FeS_2 = FeS + S$. Ein Ersatz der Luft durch Sauerstoff beim Durchblasen ergab praktisch die gleichen Resultate.

Einfluß der Korngröße der Substanz.

Die Versuche wurden mit Proben angestellt, die durch Siebe von 10—200 Maschen gesiebt waren.

Tabelle IX.

Korngröße Maschen	Verbraucht Natronlauge I *ccm*	Verbraucht Natronlauge II *ccm*	Gehalt an Schwefel I %	Gehalt an Schwefel II %	Mittlere Differenz %
10	12,10	12,20	45,23	45,61	— 1,58
20	12,50	12,50	46,73	46,73	— 0,27
40	12,55	12,50	46,91	46,73	— 0,18
60	12,50	12,55	46,73	46,91	— 0,18
100	12,50	12,50	46,73	46,73	— 0,27
200	12,55	12,55	46,91	46,91	— 0,09

Danach gaben die durch Siebe von 20—200 Maschen gesiebten Proben ziemlich einheitliche Werte. Diese Versuche haben einen bedeutenden Wert für die Schnelligkeit der Bestimmung, da Proben, die wie üblich zerkleinert wurden (Zerkleinerung mit Walzen, Zerreiben in der Zerreibmaschine nach Braun), meistens eine Korngröße von 20 bis 60 Maschen besitzen. Man kann demnach mit derartigen Proben sofort die Bestimmung ausführen, ohne die Proben noch fein zu zerreiben und zu sieben.

Prüfung der Methode an verschiedenen Materialien.

Wie angegeben, wurden alle beschriebenen Bestimmungen mit einem kupferhaltigen Pyrit, der 47,0% Sulfidschwefel enthielt, ausgeführt.

Um uns davon zu überzeugen, inwieweit die gemachten Erfahrungen in bezug auf die besten Ausführungsweisen sich bei der Bestimmung des Sulfidschwefels in verschiedenen Produkten der Kupferschmelze und in der Blei- und Zink-Industrie bewähren würden, haben wir eine Reihe von Bestimmungen des Sulfidschwefels unter den festgestellten besten Bedingungen mit verschiedenen Produkten ausgeführt, deren Schwefelgehalt vorher nach der Lungeschen Methode festgestellt worden war. Die erhaltenen Resultate geben wir in der Tabelle X an.

Tabelle X.

Produkte	Schwefel nach Lunge %	Verbraucht Natronlauge I *ccm*	Verbraucht Natronlauge II *ccm*	Gefunden Schwefel I %	Gefunden Schwefel II %	Mittlere Differenz %
Kupferkonzentrat I	44,65	11,90	11,90	44,48	44,48	— 0,17
„ II	43,47	11,65	11,45	43,55	42,81	— 0,29
„ III	45,86	12,20	12,20	45,61	45,61	— 0,25
„ IV	33,67	8,95	8,95	33,46	33,46	— 0,21
Pyritkonzentrat	33,90	9,05	9,05	33,83	33,83	— 0,07
Kupferflotationsrückstand .	6,44	1,7	1,7	6,36	6,36	— 0,08
Schlackekonzentrat I . . .	16,06	4,2	4,25	15,70	15,90	— 0,26
„ II . . .	14,20	3,65	3,70	13,64	13,84	— 0,46
Staub, Kottreljni	12,37	3,2	3,2	11,96	11,96	— 0,41
Staub aus dem Flammenofen	16,42	4,35	4,30	16,26	16,07	0,26
Brennofenstaub	10,50	2,70	2,70	10,10	10,10	— 0,40
Converterstaub	9,36	2,4	2,4	8,98	8,98	— 0,38
Kupferrohstein	24,23	6,0	6,0	22,43	22,43	— 1,80
Zinkkonzentrat I	34,56	9,1	9,15	34,01	34,20	— 0,46
„ II	28,81	7,55	7,65	28,22	28,59	— 0,41
Blei-Zinkkonzentrat	26,15	6,45	6,40	24,12	23,93	— 2,12
Bleikonzentrat.	16,10	3,8	3,9	14,20	14,57	— 1,72

Die erhaltenen Resultate beweisen, daß die ausgearbeitete Methode in der oben genannten Ausführungsform nur um — 0,07 bis — 0,46% abweichende Werte von den nach Lunge ermittelten ergibt. Nur bei Rohsteinen, Blei-Zinkkonzentraten und Bleikonzentraten wurden sehr viel niedrigere Werte erhalten. Es war anzunehmen, daß für Produkte mit einem geringen Gehalt an Sulfidschwefel die zur Titration verwendete Lauge zu konzentriert gewesen war. Wie oben angegeben, entsprach 1 *ccm* der Lauge 3,738% Schwefel. Besonders bei Schlacken und gebrannten Zinkkonzentraten ist diese Konzentration völlig unbrauchbar.

Für derartige Produkte erwies sich eine 0,125 n-Lauge als geeignet. Bei einer Einwage von 0,2 *g* entspricht 1 *ccm* dieser Lauge 1% Schwefel.

Bestimmung des Schwefels in Schlacken.

Die Resultate der mit verschiedenen Schlacken unter Verwendung einer 0,125 n-Lauge ausgeführten Bestimmungen sind in Tab. XI angegeben.

Tabelle XI.

Produkte	Schwefel nach Lunge %	Verbraucht Natronlauge I *ccm*	Verbraucht Natronlauge II *ccm*	Gefunden Schwefel I %	Gefunden Schwefel II %	Mittlere Differenz %	Sulfatschwefel %
Flammofenschlacke .	3,31	2,8	2,8	2,8	2,8	— 0,51	0,57
Zugofenschlacke . . .	7,71	7,9	7,9	7,9	7,9	+ 0,19	0,20
Converterschlacke I .	2,80	2,15	2,2	2,15	2,2	— 0,63	0,50
„ II .	7,00	6,85	6,85	6,85	6,85	— 0,15	0,27
Waterjacketschlacke	3,64	2,95	2,95	2,95	2,95	— 0,69	0,64
Metallarme Schlacke .	2,23	1,75	1,75	1,75	1,75	— 0,48	0,51

Die auf diese Weise und nach Lunge erhaltenen Resultate zeigen Unterschiede, die die gewöhnlichen Abweichungen übersteigen. Um die Ursache dieser Abweichungen kennen zu lernen, bestimmten wir den Sulfatschwefel in den Rückständen der Verbrennung und führten diese Werte in der letzten Spalte der Tab. XI an.

Aus den Gehalten an Sulfatschwefel ist zu erkennen, daß die Unterschiede zwischen den bei der Verbrennung erhaltenen Werten und den nach Lunge erhaltenen auf den Sulfatschwefel zurückzuführen sind. Addiert man die Werte des bei der Verbrennung erhaltenen Sulfidschwefels und die des Sulfatschwefels in der Asche, so sind gegenüber den nach Lunge erhaltenen Werten Unterschiede von — 0,04 bis + 0,39%. Somit gibt die Verbrennungs-Methode auch bei Schlacken genauere Werte für den Sulfidschwefel als die Methode nach Lunge.

Bestimmung des Schwefels in gebrannten Zinkkonzentraten.

Bei der Bestimmung des Schwefels in gebrannten Zinkkonzentraten erhielten wir unter den gewöhnlichen Bedingungen und bei Verwendung der schwächeren Lauge nur 2,87% Schwefel gegen 3,36% nach Lunge. Die Bestimmung des Sulfatschwefels in der Asche ergab 0,28%.

Da die Summe dieser Werte, 2,87 + 0,28 = 3,15% zu sehr von dem wirklichen Gehalt an Gesamtschwefel abwich, sahen wir uns genötigt, den Einfluß der Temperatur auf die Werte in gebrannten Zinkkonzentraten zu prüfen.

Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. XII (S. 195) angeführt.

Mithin erhält man bei einer Temperatur von 1000° Werte, die nach Abrechnung des Sulfatschwefels mit den nach Lunge erhaltenen Werten übereinstimmen.

Tabelle XII.

Temperatur	Verbrauchte Natronlauge			Gefunden Schwefel	Differenz
	1. Cylinder	2. Cylinder	Gesamt		
° C	*ccm*	*ccm*	*ccm*	%	%
750—800	2,05	0,1	2,15	2,15	— 1,48
800—850	2,65	0,15	2,80	2,80	— 0,83
850—900	2,85	0,1	2,95	2,95	— 0,68
900—950	3,0	0,1	3,1	3,10	— 0,53
950—1000	3,3	0,1	3,4	3,40	— 0,23
1000	3,25	0,1	3,35	3,35	— 0,28
1000	3,3	0,1	3,4	3,40	— 0,23
1500	3,3	0,1	3,4	3,40	— 0,23

Bestimmung des Schwefels in Rohsteinen.

Zur Aufklärung der Ursache, auf die bei der neuen Methode die nach Tab. X (S. 193) erhaltenen zu niedrigen Werte bei der Bestimmung des Schwefels in Rohstein zurückzuführen sind, führten wir eine Reihe von Versuchen mit einem Kupferrohstein mit 24,23% Schwefel bei Temperaturen von 600—1000° und bei einer Geschwindigkeit des Luftstromes von 0,5 bis 1,5 *l*/min aus.

Die Werte sind in Tab. XIII angegeben.

Tabelle XIII.

Temperatur	Luftstrom	Verbraucht Natronlauge		Schwefel	
		I	II	I	II
° C	*l*/min	*ccm*	*ccm*	%	%
600	0,5	14,0	14,0	14,00	14,00
„	1,0	14,45	14,55	14,45	14,55
„	1,5	12,15	13,25	12,15	13,25
700	0,5	17,5	17,35	17,50	17,35
„	1,0	21,65	21,80	21,65	21,80
„	1,5	20,65	21,65	20,65	21,65
800	0,5	19,9	19,9	19,90	19,90
„	1,0	21,55	21,75	21,55	21,75
„	1,5	20,30	20,45	20,30	20,45
900	0,5	19,55	19,55	19,55	19,55
„	1,0	22,3	22,3	22,30	22,30
„	1,5	22,1	22,8	22,10	22,80
1000	0,5	22,5	22,5	22,50	22,50
„	1,0	23,8	23,6	**23,80**	**23,60**
„	1,5	23,6	23,75	**23,60**	**23,75**

Deutlich erkennt man, daß die Kupferrohsteine sich bei der Verbrennung ganz anders verhalten als die übrigen Produkte. Dieses Verhalten ist wohl durch die völlig andere Art des in den Rohsteinen vorhandenen Schwefels zu erklären. Die besten Resultate bei der Bestimmung des Sulfidschwefels erhält man hier bei einer Verbrennungstemperatur von 1000° und einem Luftstrom von 1,0 bis 1,5 *l*/min. Allerdings weichen auch hier die Werte von den nach Lunge erhaltenen im Mittel um — 0,53 ab.

Weiter wollten wir uns davon überzeugen, ob nicht die Dauer der Verbrennung in diesem Falle eine Rolle spielt; wir stellten daher Versuche mit verschiedenen Verbrennungszeiten bei 1000° und einem Luftstrom von 1 *l*/min an (Tab. XIV).

Tabelle XIV.

Verbrennungszeit	Verbraucht Lauge		Gehalt an Schwefel	
	I	II	I	II
min	*ccm*	*ccm*	%	%
10	23,7	23,6	23,70	23,60
15	23,95	23,95	23,95	23,95
20	24,1	24,15	24,10	24,15

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß bei einer Ausdehnung der Verbrennungszeit bis zu 20 min unter obigen Bedingungen der erzielte Wert für Sulfidschwefel nur noch um 0,11% geringer ist als der nach Lunge erhaltene. Die Verbrennungszeit für Rohsteine muß daher bei Einhaltung einer Temperatur von 1000° und einer Geschwindigkeit des Luftstromes von 1 bis 1,5 *l*/min auf 20 min ausgedehnt werden.

Zur Kontrolle führten wir weitere Bestimmungen in verschiedenen Rohsteinen auf diese Weise aus; wir geben die erhaltenen Werte in Tab. XV an.

Tabelle XV.

Produkt	Verbraucht Lauge		Gehalt an Schwefel		Schwefel	Sulfatschwefel
	I	II	I	II	nach Lunge	in der Asche
	ccm	*ccm*	%	%	%	%
Waterjacket Rohstein .	24,15	24,15	24,15	24,15	24,23	0,10
Flammofen Rohstein I	23,75	23,85	23,75	23,85	23,94	0,13
„ II	24,15	24,20	24,15	24,20	24,56	0,25

Demnach erhält man mit der abgeänderten Ausführungsweise in Rohsteinen genügend genaue Werte, denn die erhaltenen Abweichungen

(im Maximum —0,40%) von den nach Lunge erhaltenen Werten rühren vom Sulfatschwefel her, der bei 1000° nicht zersetzt wird und hauptsächlich als Calciumsulfat vorhanden ist.

Bestimmung des Schwefels in Blei- und Blei-Zinkkonzentraten.

Es wurde eine Reihe von Versuchen mit einer Probe eines Blei-Zinkkonzentrates angestellt, dessen Schwefelgehalt nach Lunge 26,15% betrug. Wir wollten durch diese Versuche die Ursachen der nach Tab. X (S. 193) erhaltenen zu niedrigen Werte klarstellen. Die ersten Versuche führten wir bei verschiedenen Temperaturen aus.

Tabelle XVI.

Temperatur °C	Verbraucht Lauge 1. Cylinder ccm	2. Cylinder ccm	Gesamt ccm	Schwefel %	Differenz %	Bemerkungen
450	5,0	—	5,0	5,00	— 21,15	—
500	6,7	—	6,7	6,70	— 19,45	—
600	11,3	—	11,3	11,30	— 14,85	—
680	19,9	0,1	20,0	20,00	— 6,15	geschmolzen
780	22,25	0,25	22,5	22,50	— 3,65	„
850	23,9	0,3	24,2	24,20	— 1,95	„
900	23,8	0,3	24,1	24,10	— 2,05	„
1000	24,95	0,2	25,15	25,15	— 1,00	„
1000	24,95	0,25	25,20	25,20	— 0,95	„

Bei diesen Versuchen wurden bei keiner Temperatur richtige Werte erhalten. Die eingewogene Substanz schmolz jedesmal und bedeckte sich mit einer dichten, undurchlässigen Schicht, so daß die Luft nicht eindringen konnte.

Um diesen Übelstand zu beseitigen, verbrannten wir die Probe wieder bei verschiedenen Temperaturen und Verbrennungszeiten, setzten jedoch der Probe 0,1 *g* reinen Quarzsand zu. Durch das sich dabei bildende Bleisilicat mußte der Schwefel freigemacht werden:

$$2\,PbS + 3O_2 + 2\,SiO_2 = 2\,SO_2 + 2\,PbO.SiO_2$$

$$PbSO_4 + SiO_2 = PbSiO_3 + SO_3$$

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in der nachfolgenden Tab. XVII (S. 198) zusammengestellt.

Zieht man in Erwägung, daß das untersuchte Konzentrat 0,15% Sulfatschwefel enthielt, so ergibt sich, daß bei einer Verbrennung mit Quarzsand von 15 min Dauer und bei einer Temperatur von 1050° eine völlige Übereinstimmung mit dem Resultat nach Lunge erreicht wird. Praktisch genügend genaue Resultate erhält man auch schon bei einer

Verbrennungsdauer von 10 min bei 1000°. Der Unterschied zwischen den nach beiden Methoden erhaltenen Resultaten liegt in diesem Falle innerhalb der für Kontrollanalysen zulässigen Grenzen.

Tabelle XVII.

Temperatur °C	Verbrennungszeit min	Verbrauchte Natronlauge 1. Cylinder *ccm*	2. Cylinder *ccm*	Gesamt *ccm*	Schwefel %	Differenz %
900	10	24,0	0,35	24,35	24,35	— 1,85
1000	10	25,6	0,25	25,85	25,85	— 0,30
1050	10	25,7	0,1	25,8	25,80	— 0,35
1100	10	25,5	0,1	25,6	25,60	— 0,55
1000	15	25,85	—	25,85	25,85	— 0,30
1050	15	25,75	0,2	25,95	25,95	— 0,20

Gleiche Resultate erhielten wir bei Versuchen mit Bleierzen und Agglomeraten.

Zeitberechnung.

Die Ausführung der Bestimmung beansprucht bei Rohsteinen 27 min, bei bleihaltigen Metallen 22 min und bei anderen Produkten 17 min. In diese Zeit sind folgende Arbeiten eingerechnet:

	Rohsteine min	Andere Produkte min
Einwage	3	3
Abmessung der Wasserstoffsuperoxyd-Lösung, Neutralisation usw.	1	1
Verbrennung	20	10
Herausnehmen des Schiffchens	0,5	0,5
Säuberung der Absorptionsgefäße	1,5	1,5
Titration	1	1
Zusammen:	27 min	17 min

Bei Massenbestimmungen verkürzt sich die Zeitspanne für jede Bestimmung um 4 min, da man während der Verbrennung die neue Einwage abwägen und ebenso die Wasserstoffsuperoxyd-Lösung abmessen und neutralisieren kann. Die Apparatur ist nach jeder Verbrennung sofort wieder gebrauchsfertig. Ein Ausspülen der Cylinder und Neutralisieren ist nicht erforderlich, da ja das restliche Wasserstoffsuperoxyd schon durch die Titration neutralisiert ist und keinen Einfluß auf die nächste Bestimmung ausüben kann.

Gang der Bestimmung.

a) In Produkten, die kein Blei enthalten.

Vor Beginn der Bestimmung muß man sich die dazu nötigen Lösungen herstellen, wie: 1,5%ige Wasserstoffsuperoxyd-Lösung, 0,125 n-Natronlauge und Neutralrotlösung (0,1 *g* Neutralrot löst man in einer Mischung von 70 *ccm* Alkohol mit 30 *ccm* Wasser). Man stellt dann den Apparat zusammen, wie er in Abb. 16 (S. 186) abgebildet ist, schaltet den elektrischen Strom ein und reguliert mit Hilfe des Rheostaten die Temperatur auf 900° (bei Rohsteinen 1000°). Dann stellt man die Vakuumpumpe an, die man auf einen Luftstrom von 1 *l*/min einstellt.

Man wägt genau 0,2 *g* des Musters ab, bringt die Einwage auf das Schiffchen, gibt die Absorptionsflüssigkeit in die Cylinder und setzt zu dem Inhalt jedes Cylinders 5 Tropfen Neutralrotlösung hinzu. Nötigenfalls neutralisiert man noch die Absorptionsflüssigkeit mit 0,125 n-Lauge. Man überzeugt sich nochmals davon, daß die Luftpumpe genau arbeitet und den Luftstrom mit einer Geschwindigkeit von 1 *l*/min durch die Apparatur saugt, entfernt dann den Stopfen mit dem Glasrohr, durch das die Luft in die Apparatur eintritt, und bringt das Schiffchen mit der Einwage in das noch kalte Rohrende. Mit Hilfe des Drahtes schiebt man das Schiffchen schnell in den erhitzten Teil des Rohres, schließt das Rohr rasch mit dem Stopfen, wobei das Ende des Drahtes in das zur Luftzufuhr dienende Glasrohr hineinragen soll.

Man verbrennt 10 min (bei Rohsteinen 20 min), entfernt nach dieser Zeit den Stopfen mit dem zur Luftzufuhr dienenden Glasrohr, zieht das Schiffchen am Draht halb aus dem Rohr und bringt es mit Hilfe einer Zange zum Abkühlen auf eine Asbestplatte.

Nach dem Öffnen des ersten Absorptionsgefäßes spritzt man Stopfen und Wände gut ab, ebenso die Nutsche von außen und innen. Sollte dabei die Rotfärbung der vorgelegten Wasserstoffsuperoxyd-Lösung zu schwach werden, so gibt man noch 2 Tropfen der Neutralrotlösung hinzu und titriert darauf mit der 0,125 n-Lauge bis zum Umschlag nach Gelb. Bei der Titration rührt man mit einem Glasstab um, dessen Ende spachtelförmig verbreitert ist. Nach Beendigung der Titration verwirft man die Lösung; nur bei sehr geringen Gehalten an Schwefel ist es möglich, sie noch 1—2mal zu benutzen.

Sollte die Lösung im zweiten Cylinder gerötet erscheinen, so verfährt man damit in gleicher Weise, kann sie aber noch mehrfach gebrauchen.

Den Prozentgehalt an Sulfidschwefel erhält man aus der verbrauchten Anzahl *ccm* an 0,125 n-Lauge, von der 1 *ccm* 1% Schwefel entspricht.

b) In bleihaltigen Produkten.

Hier verfährt man wie oben, stellt aber die Temperatur des Ofens auf 1000° ein.

Die zu untersuchende Probe muß so weit zerkleinert sein, daß sie restlos durch ein Sieb mit nicht weniger als 60 Maschen hindurchgeht. In das Schiffchen wägt man 0,1—0,2 *g* ausgeglühten Quarzsand ein, schüttet auf diesen die eingewogene Substanz (0,2 *g*) und mischt mit einem Draht durch. Dazu stellt man das Schiffchen auf ein sauberes Stück Glanzpapier und bringt die beim Mischen herausgefallenen Teile der Probe wieder in das Schiffchen zurück. Weiterhin verfährt man wie oben.

Bemerkungen.

1. Bei Unterbrechung der Arbeit muß man vor Beginn einer neuen Bestimmung unter Einhaltung der Versuchstemperatur 10 min lang Luft durch die ganze Apparatur saugen. Wenn dabei eine Rötung der vorgelegten Absorptionsflüssigkeiten eintritt, so sind diese zu neutralisieren; der Blindversuch muß dann wiederholt werden.

2. Das Verbrennungsrohr muß entsprechend der Häufigkeit der Benutzung erneuert werden. Ein gebrauchtes Rohr ist vor einer neuen Bestimmung stark auszuglühen und ganz besonders dasjenige Ende, an das die Absorptionsgefäße angeschlossen werden. In diesem Teil können geringe Mengen SO_2 und SO_3 absorbiert werden, die dann die erhaltenen Werte beeinflussen.

3. Bei Raummangel kann man die Apparatur verkürzen, indem man die beiden Trockentürme nach Fresenius auf dem Brett des Rheometers aufstellt oder sie durch zwei Trockentürme mit Natronkalk nach Tischtschenko ersetzt, die man ebenfalls auf dem Gestell des Rheometers befestigt. Außerdem lassen sich manche Verbindungsstücke aus Glas durch solche aus Gummi ersetzen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs.

Literatur. K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. 5 Bände. Fünfter Band (Lieferung 3). Grenzflächenerscheinungen, chemische Kinetik, Elektrolyse, Aufbau der Materie, Photochemie. 1. und 2. Auflage. 412 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1937. Preis geh. RM. 41.—.

Mit der vorliegenden dritten Lieferung hat der fünfte Band von Jellineks groß angelegtem Lehrbuch der physikalischen Chemie seinen Abschluß gefunden. Auf die früheren Bände und Lieferungen sind die Leser jeweils nach dem Erscheinen an dieser Stelle[1]) hingewiesen worden.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 414 (1928); **74**, 347 (1928); **76**, 283 (1929); **79**, 135 (1930); **82**, 162 (1930); **83**, 189 (1931); **86**, 236 (1931); **90**, 38 (1932); **93**, 196 (1933); **101**, 420 (1935); **105**, 283 (1936).

Die letzte Lieferung behandelt den Aufbau der Moleküle, die Kräfte zwischen Molekülen, den Krystallbau und in einem Anhang dazu den Aufbau der Metalle, das Elektronengas in Metallen, die Potentialdifferenzen an den Grenzflächen zweier Metalle. Das letzte große Kapitel (das zehnte Buch) ist der Emission und Absorption von Strahlung bei physikalischen und chemischen Prozessen gewidmet. Auf eine nähere Behandlung der Wellenmechanik und ihre Beziehung zur Chemie hat Jellinek aus inneren und äußeren Gründen bewußt verzichtet. Man darf den Verfasser, der in zehnjähriger Arbeit das große Lehrbuch geschaffen hat, zum Abschluß seiner Arbeit wärmstens beglückwünschen.

R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie. Vierter Band. Dritte Abteilung, 4. Teil, Lieferung 1. 827 Seiten. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1937. Preis brosch. RM. 78.—.

Diese neue, von I. Koppel herausgegebene Lieferung behandelt das Nickel und seine Verbindungen. Den Abschnitt über das Atomgewicht hat Julius Meyer bearbeitet, denjenigen über das Nickelatom E. Rabinowitsch, während der Abschnitt Nickelmetall von W. Roman in Verbindung mit R. Burian und A. Kussmann verfaßt worden ist. Die Verbindungen des Nickels hat A. Kurtenacker bearbeitet. Den Abschluß bildet eine vom Herausgeber stammende Übersicht über die Kolloidchemie des Nickels und seiner Verbindungen.

Mit Rücksicht auf die große technische und wirtschaftliche Bedeutung des Nickels bringt die neue Lieferung viel ausführlichere Angaben über das Vorkommen der Erze, die technischen Gewinnungsverfahren, die Handelsformen, die Verarbeitung, die Anwendungsgebiete, Produktions- und Preisstatistik sowie über mechanisches, elektrisches und katalytisches Verhalten des Nickels als es sonst in dem Abbeggschen Handbuch üblich ist. Ein besonderer Abschnitt beschäftigt sich mit der Vernickelung. Die Vorzüge des Abeggschen Handbuches, Übersichtlichkeit, Klarheit und Zuverlässigkeit, die an dieser Stelle[1]) immer wieder hervorgehoben worden sind, zeigt auch die erste Lieferung des Nickel-Bandes. Welche Fülle von Material bearbeitet worden ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß 5000 Literaturzitate gegeben werden, also doppelt so viel wie beim Kobalt. R. Fresenius.

Qualitative Analyse. Einen qualitativen Trennungsgang der Kationen ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden beschreibt H. Eichler[2]). Wie aus der Tabelle (Seite 202) hervorgeht, wendet der Verfasser bekannte Reaktionen an. Die aufzusuchenden Metalle sind in folgenden fünf Gruppen zusammengefaßt:

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 345 (1928); **83**, 205 (1931); **86**, 242 (1931); **90**, 45 (1932); **94**, 207 (1933); **98**, 35 (1934); **101**, 116 (1935); **104**, 199 (1936). — [2]) Österr. Chem. Ztg. **39**, 185 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1737 (1937).

1. Gruppe: Sn, Sb (Niederschlag I).
2. Gruppe: Ag, HgI, Pb, Ba, Sr, Ca (Niederschlag II; III 1).
3. Gruppe: K, Na, Li.
4. Gruppe: (Sn, Sb), HgII, Bi, Mn, Fe, Al, Cr (Niederschlag III 2).
5. Gruppe: As, Cu, Cd, Co, Ni, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, Li.

Weitere Feinheiten und Einzelnachweise, auch der selteneren Elemente, findet man in der Originalarbeit.

Tabelle.

Prüfung auf Kationen: Lösen oder Abrauchen mit HNO_3:

Niederschlag I: Sn, Sb	**Filtrat:** $+HCl$:						
	Niederschlag II: Ag, Hg I, Pb	**Filtrat:** in 2 Teilen zu untersuchen:					
		1. Teil: $+H_2SO_4$		**2. Teil:** $+NH_3 + NH_4Cl$:			
		Niederschlag III 1: Ba, Sr, Ca	**Filtrat:** K, Na, Li	**Niederschlag III 2:** (Sn, Sb), Hg II, Bi, Mn, Fe, Al, Cr. Lösen in HCl. $+$ NaOH $+$ Br_2 (oder: H_2O_2):		**Filtrat:** ansäuern $+$ NaOH:	
				Niederschlag III 2 A: Hg II, Bi, Mn, Fe	**Filtrat:** (Sb, Sn), Al (als AlO_3'''), Cr (als CrO_4'')	**Niederschlag IV:** Cu, Cd, Co, Ni, (Ba, Sr, Mg)	**Filtrat:** As (als AsO_4'''), Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, Li

Eine neue Methode zur Beseitigung des Phosphat-Ions aus der Ammoniumsulfidgruppe beschreibt E. Kahane[1]). Die bekannte Acetatmethode, nach der die Phosphorsäure mit Hilfe von EisenIII-chlorid aus essigsaurer Lösung abgeschieden wird, verwirft der Verfasser nach eingehender Prüfung, da der Eisenphosphatkomplex viele zweiwertige Ionen adsorbiert. Besonders schwierig gestaltet sich die Auffindung dieser Ionen, wenn Phosphorsäure in größerer Menge zugegen ist.

Der Verfasser fällt daher das Phosphat-Ion aus der ammoniumacetathaltigen Lösung mit viel EisenIII-chlorid in Gegenwart von Ammoniumchlorid und Ammoniak aus, kocht bis zum Verschwinden des Geruches nach Ammoniak auf und filtriert den entstandenen Niederschlag noch heiß ab. Auf diese Weise trennt er Eisen, Chrom, Aluminium und den Phosphatrest sehr leicht von Kobalt, Nickel, Zink, Mangan und den Erdalkalien. Die weitere Trennung bietet keine Schwierigkeiten mehr und kann nach den üblichen Methoden erfolgen.

Wie Kahane bemerkt, ist sein Verfahren auch in Abwesenheit von Phosphorsäure zu empfehlen, da es sicher und rasch durchführbar ist. Weitere Einzelheiten findet man in der Originalarbeit.

P. Agostini und T. Baldazzi[2]) berichten über den Verlust an Magnesium-Ionen bei der Ausfällung einiger Hydroxyde und Carbonate.

[1]) Ann. Chim. anal. appl. (3) **17**, 119 (1935). — [2]) Annali Chim. Appl. **26**, 427 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2640 (1937).

Das durch Ammoniak in Gegenwart von Ammonium- und Magnesiumchlorid gefällte Aluminiumhydroxyd hält Magnesium-Ionen sehr hartnäckig, fast zu 80%, zurück, während diese von ChromIII- und besonders von EisenIII-hydroxyd weniger stark adsorbiert werden. Wählt man vor der Ausfällung der Lösungen mit Ammoniak eine größere Konzentration an Ammoniumchlorid, so wird in allen drei Fällen der Verlust an Magnesium-Ionen geringer.

Barium- und Calciumcarbonat, die aus Ammonium- und Magnesiumchlorid enthaltender Lösung mit Ammoniumcarbonat ausgefällt werden, adsorbieren in gleichem Maße Magnesium-Ionen. Je mehr Ammoniumchlorid die ursprüngliche Lösung enthält, um so größer wird auch hier die Konzentration an Magnesium in der verbleibenden Lösung. Man darf aber auch wieder nicht vergessen, daß ein zu großer Gehalt an Ammoniumsalzen auf Barium- und Calciumcarbonat lösend wirkt.

Über die Mitfällung des EisenIII-sulfates [$Fe_2(SO_4)_3$] mit Bariumsulfat berichten A. Giacalone und F. Russo[1]). Sie stellen fest, daß für bariumhaltige, 4%ige Lösungen an EisenIII-chlorid das folgende „allgemeine Gesetz des Mitreißens" (die sogenannte Adsorptionsisotherme O. F.) gilt: $y = K \cdot x^{\frac{1}{n}} = K \cdot \sqrt[n]{x}$.

In dieser Gleichung bedeutet y die von 1 *g* Niederschlag mitgerissene Menge in *mg*, x die Konzentration des mitzureißenden Salzes in der ursprünglichen Lösung. Die Größe K bleibt für n = 2 in obigem Beispiel konstant.

Die Verfasser finden, daß bei höherer Temperatur weniger EisenIII-sulfat mitgerissen wird als beim Arbeiten in der Kälte. Enthalten die Untersuchungslösungen nur sehr geringe Konzentrationen an EisenIII-chlorid, etwa bis zu 1%, so kann man die Adsorption durch Reduktion des Eisens zur zweiwertigen Stufe gänzlich verhindern. Als Reduktionsmittel dient eine 1,5%ige Ammoniumrhodanidlösung, die man in geringem Überschuß zusetzt. Erhitzt man die gesamte Flüssigkeit bis zum Verschwinden der durch EisenIII-rhodanid bedingten roten Färbung, so fällt nach Zusatz von Schwefelsäure zur bariumhaltigen Lösung fast reines Bariumsulfat aus.

L. Lortie[2]) berichtet über neue Methoden in der qualitativen Analyse. Seit 15 Jahren finden organische Reagenzien größere Verwendung zu empfindlichen und charakteristischen Nachweisen. Die Bildung neuer Komplexverbindungen läßt sich nach den bekannten Theorien von A. Werner, N. Bohr, G. N. Lewis, I. Langmuir, W. Kossel und N. V. Sidgwick gut erklären.

Nach einer eingehenden Erläuterung der Wernerschen Theorie der Komplexverbindungen teilt der Verfasser die organischen Reagenzien in zwei Klassen ein: Die erste Klasse enthält Verbindungen, die mit Ionen nach stöchiometrischen Gesetzen reagieren. Oft sind die ent-

[1]) Gazz. chim. ital. **66**, 631 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2640 (1937). — [2]) Chemistry and Industry **56**, 335 (1937).

stehenden Salze von krystalliner Beschaffenheit und eignen sich zur Gewichtsanalyse. Zur zweiten Klasse gehören die organischen Substanzen, die mit Kationen keine stöchiometrisch zusammengesetzten, formelrichtigen Verbindungen liefern. Die sich bildenden Niederschläge sind daher adsorptiver Natur.

Die analytisch besonders interessanten Reagenzien der ersten Klasse kann man noch in zwei Untergruppen a und b einordnen:

a) Reagenzien, die als „neutrale Konstituenten" Additionsverbindungen liefern. Ihr Aufbau entspricht dem der bekannten Metallammine. Als Beispiel erwähnt der Verfasser die intensiv roten, wasserlöslichen Komplexe des EisenII-Ions mit α-α'-Dipyridyl und mit α-α'-Phenanthrolin sowie die Komplexsalze des Kupfers und anderer Metalle mit Pyridin.

b) Substanzen mit reaktionsfähigen Gruppen, wie etwa Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren. Wie man leicht einsieht, sind in diesem Falle zahlreiche innere Komplexsalze möglich. Ein bekanntes Beispiel liefert das Rhodanin, dessen Imino-Wasserstoff leicht durch Silber, Gold oder Palladium ersetzt werden kann. Durch geeignete Substitution in der Methylengruppe erhält man p-Dimethylaminobenzalrhodanin, das mit Silber-Ionen ein sehr schwer lösliches, innerkomplexes Salz bildet.

In den zur zweiten Klasse zählenden Adsorptionsverbindungen bestehen keine stöchiometrischen Beziehungen zu den Metall-Ionen. Lortie erwähnt hier die bekannte Färbung des Magnesiumhydroxyds in alkalischem Gebiet durch wechselnde Mengen der verschiedensten Farbstoffe: Chinalizarin, p-Nitrobenzol-azoresorcinol, p-Nitrobenzolazo-α-Naphthol und Titangelb.

Auch andere Reaktionen, die bis jetzt nur zu organischen Synthesen herangezogen worden sind, finden in der qualitativen Analyse Anwendung. Zur Entdeckung von Metallen, die leicht in höhere Wertigkeitsstufen übergeführt werden können, wie etwa Cer, Blei, Chrom, Mangan, wendet man in steigendem Maße Benzidin als Reduktionsmittel an. Freies Brom kann man mit Hilfe von Fluorescein leicht in Eosin überführen und nachweisen. Salpetrige Säure liefert mit Sulfanilsäure ein Diazoniumsalz, das mit α-Naphthylamin zu einem grellen Azofarbstoff gekuppelt werden kann. Salpetersäure bildet mit Benzol das Nitrobenzol, das man nach Reduktion zu Anilin in Fuchsin überführt.

Diese Reaktionen sind spezifisch und sehr empfindlich; daher eignen sie sich auch zu mikrochemischen Nachweisen und Trennungen.

O. Fuchs.

Über den Nachweis verschiedener Gummiarten (natürlicher Gele, gums) berichtet S. G. Lipsett[1]). Die in Handelsprodukten oft vorkommenden Arten sind Agar, indisches und arabisches Gummi, Traganth, Heuschreckendrüsen-Gummi, Quittensamengummi, Natrium-alginat und pektinähnliche Substanzen. Alle sind in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich, so daß es gelingt, durch fraktionierte Fällung mit Alkohol

[1]) Chemistry and Industry **56**, 336 (1937).

eine unvollständige Trennung einiger Gummiarten aus ihren wäßrigen Lösungen durchzuführen.

Versucht man ein Gummi zu identifizieren, so behandelt man die zu untersuchende Probe mit heißem Wasser, filtriert die Lösung und entfernt aus dieser noch vorhandene Inkrusten (eingelagerte Stoffe) und Eiweißstoffe. Durch Zusatz von Alkohol scheidet man das Gummi in mehr oder weniger reiner Form ab und löst es wiederum in Wasser. Anteile dieser Lösung werden nach genauer Vorschrift einzeln mit den folgenden Reagenzien geprüft: Millons Reagens, Bleizucker, Bleiessig, 10%iger Kalilauge, 5%iger EisenIII-chloridlösung, 4%iger Boraxlösung, mit Schiffschem und Schweitzerschem Reagens, mit Jod, konz. Schwefelsäure, Ammoniummolybdatlösung und verdünnter Salzsäure. Nur einige dieser Reagenzien sind spezifisch: Die wäßrige Lösung des indischen Gummis wird durch Salzsäure blaßrot gefärbt. Eine charakteristische Fällung liefert das Heuschreckendrüsengummi mit 4%iger Boraxlösung. Traganth wird durch Zusatz von Kalilauge hellgelb. Quittensamengummi ist das einzige, das mit Schiffschem Reagens einen kräftigen Niederschlag ergibt. Eine Fällung entsteht aus der wäßrigen Lösung des Natrium-alginats mit verdünnter Salzsäure.

Lipsett erwähnt, daß diese Reaktionen eine gewisse Identifizierung zulassen. Endgültige Schlüsse könne man jedoch nur aus den gesamten Eigenschaften der wäßrigen Lösungen ziehen. O. Fuchs.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. W. Fischbach.

Literatur. Wilhelm Prodinger, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. 136 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1937. Preis geb. RM. 16.80.

Im Jahre 1885 empfahlen M. Ilinski und G. von Knorre[1]) eine neue Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt unter Verwendung von α-Nitroso-β-naphthol als Fällungsmittel. Damit wurde zum erstenmal ein organisches Reagens in die quantitative Analyse eingeführt. Einbürgern konnte sich dieses Verfahren aber nicht recht, da der nach der gegebenen Vorschrift gefällte Niederschlag nicht der Formel entsprach. Erst C. Mayr und F. Feigl[2]) fanden eine Vorschrift, die zu einer formelreinen Verbindung führte. Sehr viel rascher führte sich die von O. Brunck[3]) empfohlene Methode zur quantitativen Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim ein. Seitdem ist in rascher Folge eine größere Anzahl organischer Fällungsmittel gefunden und zu Zwecken der quantitativen Analyse empfohlen worden, oft unter besonderem Namen, da es sich häufig um Verbindungen mit umständlichen langen

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **24**, 595 (1885). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 15 (1932). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **20**, 834 (1907); vergl. diese Ztschrft. **47**, 163 (1908).

Bezeichnungen handelte, so das Kupferron von O. Baudisch[1]), das Dithizon von Hellmut Fischer[2]), das Oxin und das Thionalid von R. Berg[3,4]) und viele andere mehr.

Die Bedeutung der organischen Fällungsmittel wird uns klar, wenn wir einmal eine Zusammenstellung der gebräuchlichen Reagenzien dieser Art vor uns haben. Es war deshalb sehr zweckmäßig, ein Buch herauszugeben, in dem die gebräuchlichen organischen Fällungsmittel übersichtlich zusammengestellt sind. Prodinger hat diese Reagenzien zunächst in einem allgemeinen Teil besprochen und dann in einem speziellen Teil die einzelnen Arbeitsvorschriften der verschiedenen Methoden gegeben. Dabei werden die Reagenzien eingeteilt in solche, die unter normaler Salzbildung reagieren (Anthranilsäure und Pikrolonsäure) und solche, die dies unter Bildung von Komplexsalzen tun (Chinaldinsäure, Benzoinoxim, Salicylaldoxim usw.), wobei wieder unterschieden wird zwischen Innerkomplexsalzen und Einlagerungsverbindungen. Kurz behandelt sind auch Reagenzien, die unter Bildung von unlöslichen Metalladsorptionsverbindungen reagieren (Tannin). Das Buch, das als Band XXXVII der von W. Böttger herausgegebenen Sammlung „Die chemische Analyse" erschienen ist, entspricht einem Bedürfnis. Es ist gut zu lesen und übersichtlich angeordnet. Leider hat Prodinger das Dimethylglyoxim nicht näher besprochen; infolgedessen fehlt im Autorenverzeichnis der Name Brunck, im Sachverzeichnis das Stichwort Dimethylglyoxim. Bei einer Neuauflage dürfte es doch zweckmäßig sein, auch dieses allbekannte Reagens der Vollständigkeit halber aufzunehmen, wenn es auch einer Empfehlung nicht mehr bedarf. R. Fresenius.

Blei. B. L. Samuel[5]) gibt zu einer von ihm früher erschienenen Arbeit[6]) über die photometrische Bestimmung des Bleies geringe Abänderungen an. Bis zur Arsendestillation ist die Arbeitsweise die gleiche. Man unterbricht die Destillation, wenn die Temperatur des Wassers in der Vorlage 90° beträgt. Der Destillationsrückstand (55 *ccm*) wird mit 145 *ccm* Wasser, dem 10 *ccm* 20%ige Ammoniumacetatlösung zugesetzt sind, versetzt. Von dieser Lösung pipettiert man 20 *ccm* noch warm in ein Neßlerrohr und photometriert nach Abkühlen und Zusatz von 12 *ccm* der NH_3-KCN-Citratlösung. Eisen wird mit Rhodankalium und Äther ausgeschüttelt.

S. N. Roy[7]) beschreibt eine neue maßanalytische Bleibestimmungsmethode. Die neutrale Bleisalzlösung wird in Gegenwart einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Fluorescein-Natrium als Indikator mit gestellter Kaliumsulfatlösung titriert. In konz. Bleisalzlösungen verläuft der Umschlag von Grünlichgelb nach Zinnoberrot, in verdünnten weniger

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **50**, 50 (1911). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 465 (1927). — [3]) Diese Ztschrft. **70**, 341 (1927). — [4]) R. Berg und W. Roebling, Angew. Chem. **48**, 430, 597 (1935). — [5]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 149 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1274 (1936). — [6]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **17**, 141 (1934); vergl. diese Ztschrft. **107**, 70 (1936). — [7]) Journ. Indian Chem. Soc. **12**, 584 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1666 (1936).

scharf nach Gelb. Die Genauigkeit beträgt in 0,05 n-Lösungen noch 0,5%. Da die Bestimmung nur in neutraler Lösung anwendbar ist, müssen saure Lösungen auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft werden, da Neutralisieren mit Ammoniak nicht angängig ist. Der Rückstand wird dann mit Wasser aufgenommen. Nach dem Verfahren läßt sich umgekehrt auch Sulfat bestimmen, wenn man der zu untersuchenden Lösung einen bekannten Bleiüberschuß zusetzt und diesen mit Kaliumsulfat zurücktitriert. Auf die Bestimmung sind die meisten Fremdmetalle von störendem Einfluß.

Zur titrimetrischen Bestimmung von Blei und Molybdaten benutzen C. Candea und I. G. Murgulescu[1]) als Adsorptionsindikator eine wäßrige Lösung (0,5%ig) von Eosin A der I. G. Farbenindustrie.

Zur Titration wird eine wäßrige Lösung von $Na_2MoO_4 . 2\,H_2O$ (ungefähr 0,05 n, 1 *ccm* = 0,002421 *g* Mo) benutzt, die man mit verdünnter Salpetersäure in Gegenwart von Phenolphthalein neutralisiert. Man löst 0,1 bis 0,2 *g* Bleiacetat in 100 *ccm* Wasser und versetzt die Lösung mit so viel verdünnter Salpetersäure, daß in bezug auf die freie Säure die Lösung ungefähr 0,0005 n ist. Nach Zugabe von 20 Tropfen der Indikatorlösung titriert man mit der Molybdänlösung bis zur Gelbfärbung des Niederschlages.

Die Titration des Bleiacetats kann auch in schwach essigsaurer Lösung (0,01 n) ausgeführt werden.

In beiden Fällen liegt die Abweichung der gefundenen Werte von der errechneten Zahl unter 0,3%.

Mit gleich gutem Erfolg läßt sich Bleiacetat mit Ammoniummolybdat (0,05 n, 2,7816 *mg/ccm*) in essigsaurer Lösung (0,01 n) titrieren. Zur Erreichung der günstigen Acidität (0,01 n) kann man der Acetatlösung tropfenweise Essigsäure (2 n) zufügen, bis der durch Hydrolyse zunächst entstandene basische Bleiacetatniederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Die Genauigkeit ist die gleiche wie bei der Titration mit Natriummolybdat.

Die Methode läßt sich auch umgekehrt zur Titration von Molybdaten mit Bleiacetat benutzen. Eine Lösung von Natriummolybdat, die in 100 *ccm* 0,025—0,050 *g* Molybdän enthalten kann, wird in Gegenwart von Phenolphthalein mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und nach Zusatz von 20 Tropfen Indikatorlösung mit Bleiacetatlösung bis zur Rotfärbung des Niederschlages titriert.

Die Titration von Ammoniummolybdat wird in der gleichen Weise ausgeführt, jedoch darf der Molybdängehalt in 100 *ccm* nur 0,010—0,030 *g* betragen, da bei höherem Gehalt die erhaltenen Werte zu niedrig werden.

A. M. Wassiljew[2]) berichtet über die quantitative Bestimmung von Blei als Sulfat. Da Bleisulfat in reinem Wasser etwas löslich ist — beim Auswaschen von 0,5 *g* mit 250 *ccm* Wasser kann der Verlust bis

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **18**, 33 (1936). — [2]) Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan (russ.) **3**, 61 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2781 (1936).

zu 2,2% betragen — empfiehlt der Verfasser zum Auswaschen eine gesättigte Bleisulfatlösung in Wasser statt der von W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell[1]) benutzten gesättigten Bleisulfatlösung in verdünnter Schwefelsäure (1:10). Die hiermit erzielten Ergebnisse sind bei 20 Waschungen um etwa 0,006% zu hoch. In Gegenwart von Zinn ist die Bleibestimmung bis zu dem Verhältnis Sn:Pb = 1:10 befriedigend und bei Kupfer bis zu Cu:Pb = 4:1 hinreichend genau. Blei kann in Gegenwart von Silber nur bei dem Verhältnis von Ag:Pb = 1:2 genau ermittelt werden; beträgt dagegen das Verhältnis schon 3:2, dann erhält man zu hohe Werte.

A. Jílek und J. Kŏta[2]) behandeln die Bestimmung des Bleies als Carbonat und seine Trennung von Silber mittels Kohlensäure und verdünntem Pyridin. In die mit Methylorange und 1—2 Tropfen 10%iger Pyridinlösung versetzte neutrale Bleinitratlösung wird 30—45 min lang Kohlensäure eingeleitet. Nach längerem Stehenlassen leitet man nochmals 5 min lang Kohlensäure durch. Der in einen Gooch- oder Porzellanfilter-Tiegel abfiltrierte und mit an Kohlensäure gesättigtem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird bei 105° getrocknet und gewogen. Ist gleichzeitig Silber vorhanden, so muß man den Pyridinzusatz auf 3—5 *ccm* erhöhen; hierdurch erreicht man eine vollständige Trennung des Bleies vom Silber. Nähere Einzelheiten über die Arbeitsvorschriften finden sich im Original.

L. R. Pire[3]) gibt zur Bleibestimmung in pyritischen Erzen nach einer Kritik der üblichen Verfahren folgende Vorschrift an. Das Erz wird in gewöhnlicher Weise mit Königswasser aufgeschlossen und mit Schwefelsäure abgeraucht. Das abfiltrierte Bleisulfat bringt man durch Erwärmen mit 10 *g* Ammoniumchlorid und 15 *ccm* konz. Salzsäure in Lösung, filtriert und wäscht mit Salzsäure und Ammoniumchlorid enthaltendem Wasser aus. Das Filtrat neutralisiert man zunächst mit Ammoniak, setzt dann Essigsäure im Überschuß zu und fällt mit Kaliumchromat oder -bichromat. Der Niederschlag wird über ein gewogenes Doppelfilter abfiltriert, bei 105° getrocknet und gewogen. Das Blei kann auch mit Ammoniummolybdat titrimetrisch bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird das Chromat in Carbonat umgewandelt und dieses in Essigsäure gelöst. W. Fischbach.

Kupfer. C. H. Kao und K. H. Chen[4]) benutzen als Reagens auf Kupfer p-Homosalicylaldoxym. Zu 5 *ccm* einer Kupferlösung setzt man 10 *ccm* Eisessig, 100 *ccm* Wasser und 1 *g* Natriumacetat hinzu. Die auf 80° erwärmte Lösung wird mit 25 *ccm* der 50%igen Reagenslösung — die Herstellung ist im Original ausführlich beschrieben — tropfenweise unter Rühren gefällt. Den Niederschlag saugt man nach 2 Stdn. ab, wäscht ihn mit 2%iger Essigsäure und Wasser aus und trocknet ihn bei 110°.

[1]) Applied Inorganic Analysis, S. 182 (1929), Fußnote 4. — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**, 396 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3090 (1934). — [3]) An. Soc. Espaň. Fis. Quim. **33**, 374 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2851 (1935). — [4]) Journ. Chin. chem. Soc. **3**, 22 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1062 (1936).

Der Kupfergehalt des Niederschlages beträgt 17,48%. Nickel kann mit dem Reagens ebenfalls quantitativ gefällt werden, allerdings nur in schwach ammoniakalischer Lösung, so daß man auf diese Weise Kupfer von Nickel trennen kann. Zunächst wird das Kupfer in saurer Lösung gefällt und dann das Nickel im schwach ammoniakalisch gemachten Filtrat. Eisen hält man durch Kaliumtartrat in Lösung.

C. Mahr[1]) berichtet über den Nachweis und die Bestimmung des Kupfers mittels einer organischen Komplexverbindung. Der Verfasser weist zunächst darauf hin, daß die neueren Kupferbestimmungsmethoden auf der großen Neigung des Kupfers, Komplexverbindungen zu bilden, beruhen. (Ausführliche Literaturangaben im Original.)

Nach der von Mahr vorgeschlagenen Methode wird das Kupfer zunächst zu CuI reduziert und dieses dann mit Ammoniumtetrarhodanatodiamminchromiat (Reineckes Salz) $NH_4[Cr(CNS)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ in stark mineralsaurer Lösung in Abwesenheit von Quecksilber, Silber, Thallium gefällt. Infolge des günstigen Faktors (0,1645) des bei 110° getrockneten Niederschlages können auch kleine Kupfermengen bestimmt werden. Der Niederschlag läßt sich auch durch Oxydation in Cuprisalz und Chromat überführen und titrieren. Die Reduktion wird mit dem in verdünnter Salzsäure löslichen $K_2[SnCl_4(H_2O)_2]$[2]) ausgeführt. Die Methode ist auch zur Bestimmung kleiner Kupfermengen in Legierungen geeignet.

Nachweis von Kupfer. 1—2 *ccm* der zu prüfenden salzsauren Lösung werden mit einer Auflösung von 0,1 *g* $K_2[SnCl_4(H_2O)_2]$ in 1 *ccm* n-Salzsäure versetzt. Zu dem Gemisch gibt man 1 Tropfen einer frisch bereiteten, filtrierten Lösung von 0,2 *g* Reineckesalz in 10 *ccm* n-Salzsäure. Je nach der Kupfermenge entsteht hierbei ein gelber Niederschlag oder nur eine Gelbfärbung. Beim Auftreten eines Niederschlages fährt man mit dem tropfenweisen Zusatz so lange fort, bis die Lösung schwach rötlich wird. In der Hitze sind geringe Niederschlagsmengen löslich, die jedoch beim Abkühlen wieder erscheinen. Nach 2 min langem Stehen lassen sich auf diese Weise in 1 *ccm* noch 0,3 γ Kupfer sicher nachweisen. Durch Tüpfeln kann auf einer schwarzen Tüpfelplatte — durch die nicht sehr intensive Färbung ist der Nachweis weniger empfindlich — Kupfer noch in einer Verdünnung von 1:30000 nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist Cu:Bi = 1:15000; Cu:Cd = 1:10000; Cu:Zn = 1:20000; Cu:Pb = 1:50000. Im letzteren Falle wird das Bleichlorid aus der n-Salzsäurelösung ohne Auswaschen abfiltriert und dann das Filtrat nach der Reduktion mit Reagenslösung versetzt.

Bestimmung des Kupfers. Die salzsaure Lösung, die nicht mehr als 50 *mg* Kupfer in 100 *ccm* enthalten darf und die mindestens n, höchstens 3 n sein kann, erhitzt man zum Sieden, reduziert durch Zusatz von festem

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **225**, 386 (1935). — [2]) E. Voyatzakis, Bull. soc. chim. de France [5] **1**, 1356 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 219 (1935).

Kalium-ZinnII-chlorid und gibt dann noch 0,2—0,5 *g* im Überschuß hinzu. Die siedende reduzierte Lösung wird tropfenweise mit der filtrierten Reagenslösung versetzt. Für je 10 *mg* Kupfer wird 0,1 *g* Reineckesalz in 10 *ccm* etwa 50° warmer n- bis 2 n-Salzsäure gelöst. Der ausfallende voluminöse Niederschlag wird kurz aufgekocht und nach 5 min in einen Jenaer Glasfiltertiegel (1 G 4) abfiltriert. Man wäscht den Niederschlag zunächst mit 2 n-Salzsäure aus bis zinnfrei, und dann 4—5mal mit heißem Wasser. Mit Hilfe des Faktors 0,16357 wird aus dem bei 110° getrockneten Niederschlag der Kupfergehalt berechnet.

Zur Bestimmung des Niederschlages durch Titration löst man den feuchten Niederschlag in etwa 1 *ccm* Salpetersäure (D 1,4), verdünnt mit heißem Wasser (hierbei löst sich der nunmehr dunkelrote Niederschlag glatt auf), saugt ab und wäscht aus. Zu dem Filtrat (etwa 100 *ccm*) gibt man 3 *ccm* konz. Schwefelsäure, 1 *ccm* 2 n-Salzsäure und 0,5 *g* Kaliumbromat[1]) für je 15 *mg* Kupfer. Bei Kupfer ist der von Kolthoff[1]) empfohlene Zusatz von $MnCl_2$ unnötig. Die Oxydation ist nach 15 min langem Kochen sicher beendet. Nach dem Abkühlen werden je nach der Bromatmenge 2—5 *g* Ammoniumsulfat zugegeben, ferner 3 *ccm* 2 n-Salzsäure und so viel Wasser, daß das Gesamtvolumen 100—150 *ccm* beträgt. Man kocht von neuem (10 min), kühlt ab und titriert nach Zusatz von 3—5 *g* Kaliumjodid mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Das Brom kann auch durch Einleiten von Kohlensäure in die siedende Lösung vertrieben werden.

Durch das Kupfer wird 1 Äquivalent Jod freigemacht; da das im Verhältnis Cu:Cr = 1:1 anwesende Chrom, zum Chromat oxydiert, 3 Äquivalente Jod liefert, entspricht also 1 Atom Jod $^1/_4$ Atom Kupfer und somit 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung 1,5893 *mg* Kupfer. Das Verfahren liefert selbst bei großen Fremdmetallmengen zufriedenstellende Werte. Der bei der gravimetrischen Bestimmung angegebene Faktor 0,1636 entspricht nicht genau der theoretischen Zusammensetzung des Niederschlages $Cu[Cr(CNS)_4.(NH_3)_2]$ mit 16,64% Kupfer. Über den Fehlbetrag von 1% kann bis jetzt noch nichts Abschließendes gesagt werden. Da bei der titrimetrischen Bestimmung das Verhältnis Cu:Cr stets dem theoretischen entspricht, ist die maßanalytische Bestimmung des Niederschlages als genau und rasch zu empfehlen.

W. R. Crowell, Th. E. Hillis, S. C. Rittenberg und R. F. Evenson[2]) befassen sich mit der jodometrischen Kupferbestimmung in bezug auf die Einstellung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration.

In einer früheren Arbeit empfiehlt B. Park[3]) bei der jodometrischen Kupferbestimmung in Gegenwart von FeIII und Arsensäure den Zusatz von Ammoniumbifluorid und Kaliumbiphthalat. Hierdurch soll einerseits FeIII in komplexes FeF_6'''-Ion übergeführt werden und andererseits durch das Biphthalat die Wasserstoff-Ionen-Konzentration genügend hoch ($p_H = 4{,}0$) gehalten werden, um eine oxydierende Wirkung der Arsensäure auf das Kaliumjodid zu verhindern.

[1]) I. M. Kolthoff und E. B. Sandell, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 140 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 473 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 9 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 77 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 443 (1932).

Die Verfasser setzen eine sehr große Menge von Bifluorid zu, um die Lösung möglichst in den p_H-Bereich 3—4 zu bringen, also nicht nur um etwa FeIII in das Komplexion FeF_6''' überzuführen. Hierdurch wird sogar die Anwendung des Biphthalates überflüssig, wie im einzelnen näher dargelegt wird.

Der p_H-Bereich der Lösung wurde nicht mit der Chinhydron-Elektrode gemessen, da durch die Anwesenheit der Jod-Ionen die Wasserstoff-Ionen-Konzentration zu niedrig erscheint. Die Verfasser gehen deshalb folgendermaßen vor. Nach Zusatz des Bifluorids wird Ammoniak bis zum geringen Vorwalten des Ammoniakgeruches zugefügt (p_H-Wert annähernd = 3,3); durch weitere Zugabe von ungefähr 2 *ccm* 6 n-Ammoniak erhält man einen p_H-Wert von 4. Ein nachträglicher Zusatz von Kaliumbiphthalat ändert den p_H-Wert nicht wesentlich. Unter diesen Bedingungen gelingt die jodometrische Kupferbestimmung gut.

Zum Schluß wird eine genaue Vorschrift für die Titration des Kupfers in Arsenopyriten angegeben, deren Aufschluß entweder durch doppelte Behandlung mit Königswasser oder durch je eine Behandlung mit Königswasser und gesättigtem Bromwasser erfolgt und ähnliche Bedingungen wie oben liefert.

E. Boye[1]) gibt eine direkte titrimetrische Bestimmung des Kupfers an, bei der das bei anderen Methoden notwendige Zurücktitrieren der Rhodanlösung mit Silbernitrat (oder umgekehrt) wegfällt. Man löst 0,1—0,2 *g* des Kupfersalzes in etwa 75 *ccm* Wasser, das schwach salzsauer oder salpetersauer ist und dem 25 *ccm* Methylalkohol zugesetzt sind, und erhitzt zum Sieden. Um jeder Nachoxydation vorzubeugen, wird während des Erhitzens bis zum Ende der Titration durch das Gefäß Stickstoff oder Kohlensäure hindurchgeleitet. Der siedenden Flüssigkeit setzt man in kleinen Anteilen 0,5—1 *g* Hydroxylaminsulfat hinzu, wobei das Kupfer unter starker Gasentwicklung reduziert wird. Die auf etwa 15—20° abgekühlte Lösung wird (unter Durchleiten des Gases) mit 0,5 n-Rhodanlösung in Gegenwart von Ferriammonsulfatlösung aus einer Mikrobürette titriert. Beim Abkühlen etwa als weißer sandiger Niederschlag ausfallendes, schwer lösliches Cuprosalz stört die Titration nicht. Die Rhodanlösung wird mit ausgekochtem Wasser bereitet. Nach den Beleganalysen erzielt man für die oben angegebenen Mengen gute Übereinstimmung. Fehler höchstens +0,13%.

Die Arbeit von T. H. Whitehead[2]) über das Lösen schwerlöslicher Kupfererze bringt nichts wesentlich Neues. Das Erz (0,15—3 *g*) wird durch ½stündiges Kochen mit 43 *ccm* eines Gemisches von 40 Teilen 15 m-Salpetersäure und 3 Teilen 12 m-Salzsäure aufgeschlossen. Die überschüssige Säure entfernt man durch Zugabe von 20 *ccm* 18 m-Schwefelsäure und Eindampfen bis auf 10 *ccm*. Nach dem Verdünnen mit Wasser kann das Kupfer jodometrisch oder elektrolytisch bestimmt werden.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 1119 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 298 (1934).

H. W. Foote und J. E. Vance[1]) berichten über die Kupferbestimmung in Gegenwart störender Elemente (AsV, SbV, FeIII). Die Verfasser benutzten das von ihnen früher angegebene Verfahren[2]) unter Zusatz eines löslichen Rhodanids kurz vor dem Endpunkt der Titration nach der üblichen jodometrischen Methode. Die zu allen Versuchen benutzte Pufferlösung war in dem Verhältnis von 9,3 *ccm* 6 n-Schwefelsäure, 22,8 *ccm* 6 n-Essigsäure und 12,6 *ccm* 6 n-Ammoniak zusammengesetzt. In einem Volumen von 60 *ccm* hat dieses Gemisch annähernd den p_H-Wert von 3,7. Die jodometrische Kupferbestimmung in Gegenwart von Rhodanid kann in essigsaurer Lösung von diesem p_H-Wert ausgeführt werden. Der Endpunkt ist äußerst scharf und die Reaktion verläuft schnell. In allen Fällen wurde nach folgender Arbeitsweise gearbeitet: Die durch Behandlung des Kupfers mit Salpetersäure und 9,3 *ccm* 6 n-Schwefelsäure erhaltene Lösung wird bis zur Entfernung der ersteren eingedampft; der Rückstand mit 20 *ccm* Wasser aufgenommen; dann werden Essigsäure und Ammoniak in den oben angegebenen Mengen hinzugefügt. In Gegenwart von Eisen tritt hierbei eine tief dunkle Färbung auf, die bei Zusatz von 1—2 *g* Natriumfluorid sofort wieder verschwindet. Ein sich gewöhnlich hierbei bildender krystallinischer Niederschlag (Na_3FeF_6 ?) ist auf die Titration ohne Einfluß. Zu der mit Jodkalium und Stärke ausgeführten Titration gibt man kurz vor dem Endpunkt 2—3 *g* Rhodanammonium und titriert dann aus. Der Fluoridzusatz ist natürlich nur in Gegenwart von Eisen nötig.

Weder Arsen noch Antimon (letzteres allerdings nur in Mengen unter 20 *mg*) stört unter den angegebenen Bedingungen die jodometrische Kupferbestimmung. Selen ist ebenfalls ohne Einfluß. In Gegenwart von Eisen und Mangan muß man die Essigsäure unbedingt vor dem Ammoniak zusetzen, weil sonst die Werte infolge des ausgeschiedenen Eisenhydroxyds, das auf die Oxydation des Mangans katalytisch einwirkt, ungenau werden. Vermeidet man alkalische Reaktion, dann sind auch Eisen und Mangan ohne Einfluß auf die jodometrische Bestimmung.

Zur Bestimmung des Kupfers in Weißmetall nach H. A. J. Pieters[3]) wird die Substanz in 15 *ccm* Schwefelsäure gelöst. Die Lösung verdünnt man nach dem Verkochen der schwefligen Säure mit Wasser auf 100 *ccm*, kühlt und titriert nach weiterem Zusatz von 50 *ccm* Wasser und 1 *g* Jodkalium mit Thiosulfat in Gegenwart von Stärke. Ehe der Endpunkt erreicht ist, wird ein Löffelchen voll Rhodanammonium zugegeben und dann bis zum Farbumschlag titriert.

C. Piccinini[4]) gibt für die potentiometrische Kupferbestimmung im Stahl folgende Methode an. 2—5 *g* Stahl werden in 30 bis 70 *ccm* Salpetersäure (D 1,18) gelöst; nachdem der Säureüberschuß verdampft ist, verdünnt man auf 200 *ccm* und versetzt mit 5 *g* Weinsäure oder Citronensäure für je 1 *g* der Probe. Dann fügt man Ammoniak in geringem

[1]) Ind. Eng. Chem. · Analytical Edition **8**, 119 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 845 (1935); vergl. diese Ztschrft. **106**, 60 (1936). — [3]) Chem. Weekbl. **32**, 509 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3414 (1935). — [4]) Metallurgia ital. **27**, 707 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2151 (1936).

Überschuß zu, taucht die Elektrode ein und titriert, nachdem man mit der Brücke auf das Umschlagspotential von 0,320 Volt eingestellt hat, mit Cyankaliumlösung (1 *ccm* = 0,001—0,002 *g* Cu). Der Gehalt der letzteren wird mit reinem Stahl, dessen Kupfergehalt bekannt ist, bestimmt. Die zur Bestimmung verwendete Silbersulfidelektrode ist von Zeit zu Zeit neu zu sulfidieren.

H. A. Kar[1]) bestimmt das Kupfer in Kupfer-Molybdän-Stählen mit α-Benzoinoxim ($C_6H_5.CH(OH).C:(NOH).C_6H_5$). Man schließt je nach dem Kupfergehalt des Stahls 2—5 *g* mit 50—100 *ccm* verdünnter Schwefelsäure auf. Zu dem mit 250 *ccm* heißem Wasser verdünnten Aufschluß wird für je 1 *g* Stahl 1 *g* Thiosulfat, das in 10 bis 50 *ccm* Wasser gelöst ist, zugesetzt; nun wird 10—15 min gekocht. Ist Vanadin zugegen, so fügt man zu der schwefelsauren Aufschlußlösung etwas Kaliumchlorat hinzu, kocht auf und leitet in die auf 400 *ccm* verdünnte Lösung $^1/_4$ Stde. lang Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird unter schwachem Saugen abfiltriert, mit heißer 1%iger Schwefelsäure ausgewaschen und im Quarztiegel bei Dunkelrotglut geglüht. Den Rückstand löst man in 10 *ccm* Salzsäure, fällt nach Zusatz von 2—3 Tropfen Salpetersäure mit Ammoniak im Überschuß und filtriert. In dem Filtrat (250 *ccm*) fällt man in der Hitze unter Rühren langsam das Kupfer mit 10—15 *ccm* einer 2%igen alkoholischen Lösung von α-Benzoinoxim. Man kocht 1 min, fügt Filterfasern zu, filtriert, wäscht mit heißem 3%igen Ammoniak aus und glüht im Quarztiegel. Gewogen wird das Kupfer als Oxyd.

Wolfram muß bei dieser Methode vorher entfernt werden. Der Stahl (2—5 *g*) wird in 50 *ccm* konz. Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit 5 *ccm* Salpetersäure oxydiert und zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man mit 25 *ccm* Salzsäure unter Zusatz einiger Kaliumchloratkrystalle auf, erhitzt einige Zeit und verdünnt dann mit 150 *ccm* Wasser. Die abfiltrierte Wolframsäure wird mit 5%iger Salzsäure ausgewaschen. Zu dem Filtrat fügt man 10—25 *g* Citronensäure, macht ammoniakalisch, säuert wieder mit Salzsäure an und gibt für je 100 *ccm* Lösung 2 *ccm* der Säure im Überschuß zu. Man leitet in die heiße Lösung Schwefelwasserstoff ein, filtriert den Niederschlag ab und verfährt weiter wie oben.

Durch Versuche wurde festgestellt, daß sich zur Abscheidung des Kupfers mit dem Reagens am besten eine ammoniakalische Lösung eignet. Das Verfahren liefert genaue Werte. Dauer der Bestimmung 1 Stde.

W. Fischbach.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Elisabeth Drexler.

Literatur. R. Asmus, Organische Synthesen (Organic Syntheses). 586 Seiten. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1937. Preis geb. RM. 48.—.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 193 (1935).

Seit dem Jahre 1921 erscheint in Amerika unter dem Titel „Organic Syntheses" alljährlich ein Heft mit Methoden zur Darstellung organischer Präparate. Die Tatsache, daß jede Methodenvorschrift in einem anderen Laboratorium als dem des Bearbeiters experimentell nachgeprüft worden ist, bietet eine weitgehende Gewähr dafür, daß die Angaben zutreffend sind und man allgemein nach den mitgeteilten Vorschriften arbeiten kann. Die ersten neun Hefte sind schon 1932 zu einem Sammelband vereinigt worden. Herausgeber sind: H. Gilman (Editor-in-Chief), R. Adams, W. H. Carothers, H. T. Clarke, J. B. Conant, C. S. Marvel, C. R. Noller, F. C. Whitmore und C. F. H. Allen.

Die jetzt vorliegende deutsche Ausgabe dieses Sammelbandes bringt die Angaben zur Darstellung von nahezu 300 wichtigen organischen Präparaten. Auf die eigentliche Vorschrift folgen jedesmal ein Abschnitt mit Anmerkungen und ein solcher mit den überhaupt bekannten Darstellungsverfahren der betreffenden Verbindungen. Die Vorschriften sind klar und dabei ausführlich genug. Die Anmerkungen sind besonders lesenswert. Die Literatur ist bis ins Jahr 1936 hin berücksichtigt. Die deutsche Ausgabe ist nämlich nicht etwa eine wortgetreue Übersetzung, sondern eine gründliche Bearbeitung der amerikanischen. R. Asmus hat alle Berichtigungen und Ergänzungen, die den Bearbeitern des amerikanischen Sammelbandes inzwischen zugegangen sind, berücksichtigen und eine Reihe von Vorschriften durch bessere ersetzen, andere durch zweckentsprechende ergänzen können. Dabei hat er die in vieler Hinsicht doch wesentlich anderen deutschen Verhältnisse zugrunde gelegt. So findet man in dem Buch die Angaben für deutsche Werkstoffe und Ausgangsmaterialien, auch werden deutsche Herstellerfirmen aufgeführt. Die Anordnung des Stoffes ist alphabetisch. Durch verschiedene Register (Hauptinhaltsverzeichnis, Verzeichnis der Reaktionen, Verzeichnis der Verbindungsklassen, Verzeichnis der Bruttoformeln und ein Verzeichnis der Abbildungen) wird die Brauchbarkeit des Buches wesentlich erhöht, das sicher bald viele Freunde finden wird. Zu bemerken ist, daß die Absicht besteht, später einen weiteren Sammelband zu veröffentlichen, der alle Vorschriften der bis dahin veröffentlichten Jahresbände X bis XIX umfaßt. R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

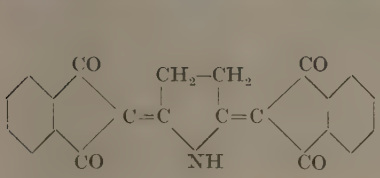
Zum Nachweis der Arabinose in Gegenwart anderer Pentosen führen E. Votoček und L. Sgarzi[1]) das Pentosengemisch auf die übliche Weise mittels Blausäure in Nitrile, diese durch Verseifung in Hexonsäuren und durch nachfolgende Reduktion mit Natriumamalgam in ein Gemisch von Hexosen über. Aus Arabinose entstehen so Glucose und Mannose, welche durch Reaktion mit Phenylhydrazin als Phenylglucosazon identifiziert werden. Phenylglucosazon ist durch seinen Schmelzpunkt, seine Drehung und seine geringe Löslichkeit in Aceton leicht zu erkennen.

Befinden sich in dem ursprünglichen Gemisch von Pentosen auch

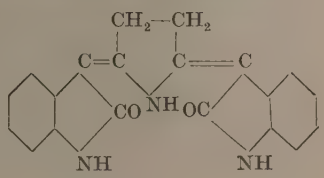
[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **7**, 355 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2853 (1935).

Hexosen, so sind diese vor Beginn der Arabinosebestimmung durch Vergärung zu entfernen. Durch das beschriebene Verfahren läßt sich 0,1 *g* Arabinose nachweisen. Elisabeth Drexler.

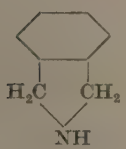
Über neue Farbreaktionen des Pyrrolidins und Prolins berichten W. Grassmann und K. v. Arnim[1]). Die Verfasser greifen auf die schon in einer früheren Arbeit[2]) beschriebenen Farbreaktionen zwischen Ninhydrin, bezw. Isatin und Prolin, bezw. Oxyprolin oder Pyrrolidin zurück. Daß die schon früher angenommene Konstitution der entstehenden blauen Farbstoffe (I und II) richtig ist, wird dadurch bewiesen, daß 1 Mol. Dihydroisoindol (III), in welchem nur die beiden dem Stickstoff benachbarten CH_2-Gruppen für eine Kondensation zur Verfügung stehen, in analoger Weise und unter den gleichen Bedingungen, nämlich durch Erhitzen in Eisessig, mit 2 Mol. Isatin unter Abspaltung von 2 Mol. H_2O unter Bildung eines blauen krystallisierten Farbstoffes (IV) reagiert.



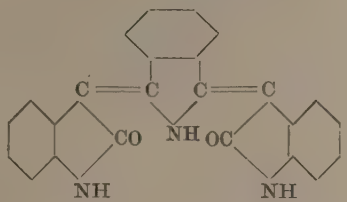
I



II



III



IV

Die Verfasser beschreiben ferner eine Reihe von Farbstoffen, die durch Kondensation von Prolin mit substituierten Isatinen wie 5-Jodisatin, 5,7-Dibromisatin, Mononitroisatin, Isatin-5-sulfosäure, N-Methylisatin, N-Acetylisatin, N-Benzoylisatin und mit anderen Carbonylverbindungen wie Acenaphthenchinon, Thionaphthenchinon, α-Naphthoisatin, β-Naphthochinon, Phenanthrenchinon entstehen und schwer lösliche, größtenteils blaue, teilweise auch grüne, jedoch mit blauer Farbe lösliche, schön krystallisierte Substanzen bilden. Eine Ausnahme bilden die Kondensationsprodukte von Prolin mit β-Naphthochinon und mit Phenanthrenchinon, welche noch nicht analysenrein dargestellt werden konnten; das erstgenannte Kondensationsprodukt löst sich in Eisessig mit brauner, das zweite mit blaugrüner Farbe. — Die Kondensation erfolgte stets in Eisessig.

[1]) Ann. der Chem. **519**, 192 (1935). — [2]) Ann. der Chem. **509**, 288 (1934).

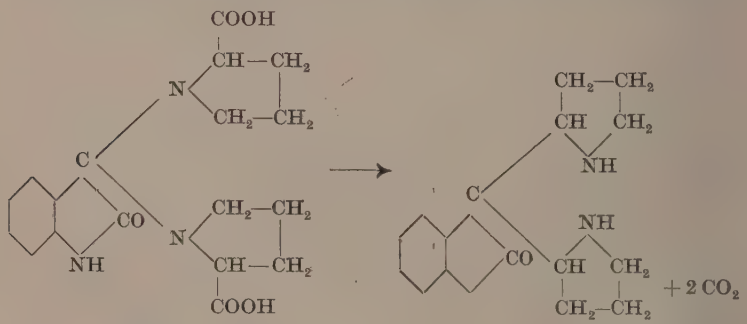
In gleicher Weise wie bei der Kondensation von Isatin mit Prolin entstehen blaue Farbstoffe bei der Kondensation von Isatin mit Pyrrol, Pyrrolin, Pyrrolidin und dessen untersuchten Derivaten sowie mit Oxyprolin, bei letzterem jedoch in geringeren Ausbeuten. Die Absorptionskurven (s. Abb. 1 im Original) der Farbstoffe aus

1. Isatin und Pyrrol,
2. Isatin und Pyrrolin,
3. Isatin und Pyrrolidin

zeigen, daß der Unterschied vor allem in der Farbintensität besteht.

Bei der Kondensation von Isatin mit Prolin in Eisessig war die Entstehung eines farblosen Zwischenprodukts beobachtet worden, das jedoch rasch in den blauen Farbstoff überging. Erst die Einwirkung von Prolin auf geeignete Isatinderivate (N-Methylisatin, Dibromisatin, Jodisatin) in schwach erwärmtem Alkohol lieferte unter glatter Abspaltung des Prolincarboxyls schön krystallisierte, farblose Verbindungen, die gemäß der Analyse als Dipyrrolidinylverbindungen erkannt wurden. Auch die farblosen Zwischenprodukte bei der Kondensation von Prolin und Isatin selbst konnten nun bei Reaktion in alkoholischer Lösung isoliert, jedoch nicht rein dargestellt werden.

Die Verfasser nehmen für die Dipyrrolidinylverbindungen die Formulierung V mit nachheriger Umlagerung in Formulierung VI an.



V VI

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erfolgt Umwandlung in den Farbstoff unter Abspaltung von Pyrrolidin.

Ninhydrin, Acenaphthenchinon und Phenanthrenchinon lassen sich analog mit Prolin zu Monopyrrolidinverbindungen kondensieren. Diese lassen sich infolge der vorhandenen, reaktionsfähigen α-ständigen CH_2-Gruppe mit weiteren Carbonylverbindungen kuppeln, und zwar auch mit solchen, deren direkte Verbindung mit Pyrrolidin bezw. Prolin nicht gelingt, z. B. mit Phthalonsäure oder Mesoxalester.

Da eine Anzahl aromatischer Mono- und Diketone, z. B. Anthrachinon, α-Naphthochinon, Benzil, Acetophenon u. a., sowie zahlreiche aliphatische Ketone wie Glyoxal, Diacetyl, Dioxyweinsäure u. a. weder

mit Prolin noch Pyrrolidin noch einem der beschriebenen reaktionsfähigen Zwischenprodukte reagieren, scheint den Verfassern für das Zustandekommen der Reaktion die Gegenwart zweier benachbarter CO-Gruppen in einem aromatischen Ringsystem Voraussetzung zu sein.

So kann diese Reaktion wohl auch bei Konstitutionsbeweisen zur Feststellung der Lage von Carboxylgruppen Anwendung finden.

Die Verfasser weisen zum Schluß vor allem darauf hin, daß durch die Blaufärbung beim Erhitzen mit Isatin in Eisessiglösung ein empfindlicher qualitativer Nachweis von Prolin und Oxyprolin geführt werden kann, da andere geprüfte Aminosäuren bei dieser Behandlung entweder gar nicht oder unter Rotfärbung reagieren. Außerdem reagieren nur Peptide mit endständigem Prolinstickstoff mit Isatin unter Blaufärbung. Der dabei entstehende Farbstoff ist identisch mit dem aus Isatin und Prolin selbst erhaltenen. Die Reaktion erfolgt also unter Abspaltung des endständigen Prolinrestes vom übrigen Peptid.

Erheblich empfindlicher läßt sich die Reaktion sowohl in Gemischen als auch mit der freien Aminosäure gestalten, wenn man die in wäßriger Lösung beim p_H-Wert 7 entstehenden Farbstoffe auf Baumwolle, besser auf Acetatseide, einwirken läßt. Zum Mikronachweis von Prolin verfährt man demnach so, daß man in die zu prüfende Lösung, die mit Phosphatpuffer vom p_H-Wert 7 versetzt ist, einige Fäden von Acetatseide einbringt, eine kleine Menge Isatin zufügt und einige Minuten im Sieden erhält. Bei Anwesenheit von Prolin sind die herausgenommenen und mit heißem Wasser gespülten Fäden rein blau gefärbt. Die Reaktion erlaubt noch den Nachweis von etwa 0,5 γ Prolin in 1 *ccm*. Auch bei Gegenwart anderer Aminosäuren, z. B. im Hydrolysat von Gelatine, ist Prolin in der gleichen Größenordnung nachweisbar. Der Nachweis von Oxyprolin ist weniger empfindlich. Elisabeth Drexler.

Eine colorimetrische Bestimmung der Salicylsäure beschreibt I. E. Heesterman[1]). Das Verfahren beruht auf der bekannten Erscheinung, daß bei Zusatz von Ferrisalz zu Salicylsäure eine Rotfärbung auftritt. Der Verfasser hat gefunden, daß der auftretende Färbungsrückgang durch Zusatz von wenig Essigsäure vermieden werden kann, so daß infolge dieses Vorgehens der Grad der Färbung einen Schluß auf den Gehalt an Salicylsäure erlaubt. Die Bestimmung ist allerdings nur anwendbar, wenn die Lösung nicht mehr als 1 *mg* Salicylsäure enthält.

Der Verfasser führt die Reaktion in folgenden Mengenverhältnissen aus: 100 *ccm* Salicylsäurelösung werden mit 2 Tropfen 0,33 m-Ferrichloridlösung und 1 *ccm* 4 n-Essigsäure versetzt.

P. Karsten[2]) hält bei dieser Reaktion folgende Mengen für günstiger: 50 *ccm* Salicylsäurelösung, dazu 2 *ccm* einer Lösung von 54 *mg* $FeCl_3 . 6 H_2O$ und 10 *ccm* Eisessig auf 100 ccm. Elisabeth Drexler.

[1]) Chem. Weekbl. **32**, 463 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2710 (1935). — [2]) Chem. Weekbl. **32**, 526 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3954 (1935).

Colorimetrische Bestimmung von Carotin in pflanzlichem Gewebe. Walter C. Russell, M. W. Taylor und D. F. Chichester[1]) unterziehen anläßlich einer Untersuchung über die Beziehung zwischen dem Carotingehalt in pflanzlichen Geweben und der Vitamin-A-Wirksamkeit die Methode der Carotinbestimmung von R. Willstätter und A. Stoll[2]) einer eingehenden kritischen Untersuchung und stellen dabei fest, daß zur Bestimmung von α- und β-Carotin sowie von einem Gemisch dieser beiden Carotine die colorimetrische Bestimmung mit Bichromatlösung als Standard gut anwendbar ist. Durch Vergleichsversuche an getrocknetem Pflanzengewebe, dem eine bekannte Menge Carotin zugesetzt war, wurde gezeigt, daß die Methode eine Genauigkeit von 95—97% besitzt.

Die Bestimmung wurde von den Verfassern auf folgende Weise vorgenommen: Um einen Verlust an Carotin beim Trocknen der Pflanzen zu vermeiden, wurden diese zur Zerstörung von Enzymen einen Augenblick einer Temperatur von 650—750° ausgesetzt und hierauf bei niedriger Temperatur getrocknet. Nun wurde das Carotin mit Petroläther extrahiert und darauf die Petrolätherlösung durch Zentrifugieren entfernt. Frische Pflanzen wurden mit Sand zerrieben und mit Aceton extrahiert; danach wurde die Acetonlösung mit Petroläther ausgeschüttelt. Zur völligen Entfernung von Chlorophyll und Xanthophyll diente die übliche Behandlung mit 89%igem Methanol und anschließende Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. In der eingeengten Petrolätherlösung wurde das Carotin in einem Buerker-Colorimeter mit 0,036%iger Kaliumbichromatlösung als Standard bestimmt. Elisabeth Drexler.

Untersuchungen über die Brauchbarkeit des 2,4-Dinitrophenylhydrazins als quantitatives Reagens auf Carbonylverbindungen führten G. W. Perkins und M. W. Edwards[3]) durch. Als Beispiele werden Bestimmungen von Benzophenon, Aceton und Benzaldehyd angeführt. Das Reagens bildet mit den entsprechenden Verbindungen Niederschläge, welche bei 105° getrocknet wurden. Dabei zeitigten 16 Bestimmungen von Benzophenon im Mittel eine Genauigkeit von 98,8% bei Schwankungen zwischen 97,5 und 99,6%, 14 Acetonbestimmungen im Mittel eine Genauigkeit von 98,93% bei Schwankungen zwischen 97,43 und 100,04%, 6 Benzaldehydbestimmungen im Mittel eine Genauigkeit von 95,3% bei Schwankungen zwischen 93,24 und 97,37%. Elisabeth Drexler.

---

[1]) Plant Physiol. **10**, 325 (1935), New Brunswick, New-Jersey, Agr. Exp. Station; durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2710 (1935). — [2]) Untersuchungen über Chlorophyll (1913). — [3]) Americ. Journ. Pharm. **107**, 208 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3136 (1935). Vergl. R. E. Houghton, Americ. Journ. Pharm. **106**, 62 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3891 (1934).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von
R. Strohecker.

Untersuchung von Getreide, Mehl und Backwaren. A. Köster[1]) weist nach, daß der absolute Wassergehalt von Getreide und Mehl durch eine 1stündige Trocknung bei 130° wesentlich genauer bestimmt werden kann als durch eine 3—8stündige Trocknung bei 105°.

Versuche zur Bestimmung der Teilchengröße der Mehle hat R. Sterckx[2]) angestellt, und zwar wurde dieser Wert aus der Sinkgeschwindigkeit der Mehle in Aceton-Petroläthergemischen ermittelt. Äther und Toluol eigneten sich nicht zu diesen Versuchen.

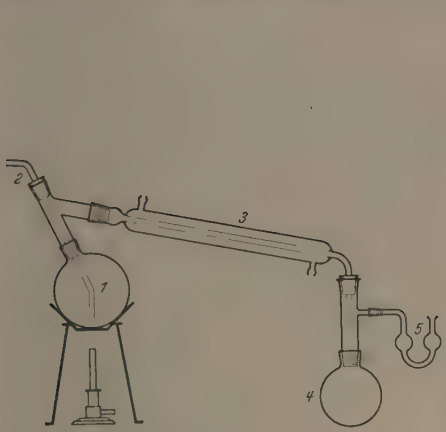


Abb. 18.

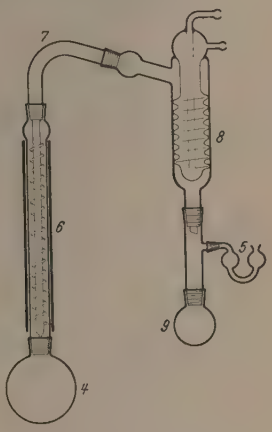


Abb. 19.

Eine chemische Methode zur Bestimmung des Brot-Aromas beschreibt T. Masling[3]). Alle aromatischen Brote enthielten Acetylmethylcarbinol, während dieser Körper in weniger schmackhaften Broten nicht vorkam. An Hand von 2 Abbildungen (Abb. 18 und 19) wird das Bestimmungsverfahren beschrieben.

Das Verfahren beruht auf der Oxydation des überdestillierten Acetylmethylcarbinols zu Diacetyl und auf der Bestimmung des aus Diacetyl gebildeten Nickeldimethylglyoxims. Der Apparat besteht aus folgenden Teilen: 1 = 2 *l*-Rundkolben, 2 = Dampfeinleitungsrohr, 3 = Kühler, 4 = 1 *l*-Rundkolben, 5 = Gasauffangrohr, 6 = Widmer-Kolonne, 7 = Verbindungsrohr, 8 = Kühler, 9 = 100 *ccm*-Kolben. Arbeitsvorschrift: Rohr 5 wird mit 2 *ccm* frischem Nickelreagens (20 *ccm* 20%ige

[1]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwesen **23**, 35 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4827 (1936). — [2]) Ann. Fermentat. **1**, 181 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2467 (1936). — [3]) Mühlenlaboratorium **6**, 90 (1936).

Nickelchloridlösung, 30 *ccm* 20%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 50 *ccm* 20%ige Natriumacetatlösung) beschickt. In Kolben 1 gibt man 8 *g* Eisenoxyd, 400 *ccm* destilliertes Wasser und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure; zu dieser Mischung bringt man 150 *g* fein zerteilte Brotkrume. Die Mischung wird im Wasserdampfstrom vorsichtig erhitzt, bis 500 *ccm* Destillat in Kolben 4 übergegangen sind (in 1½ Stde.). In Kolben 4 (Abb. 18) setzt man jetzt 8 *g* Eisenoxyd und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und verbindet ihn mit Kolonne 6 (Abb. 19). Das Auffanggefäß (Abb. 19) beschickt man mit 10 *ccm* Nickelreagens. Das Vorlagerohr 5 nimmt man vom ersten Apparat (Abb. 18) ab und und schließt es an den zweiten (Abb. 19) an. Dann wird der Kolben erhitzt, bis 30 bis 40 *ccm* Destillat übergegangen sind. War genügend Acetylmethylcarbinol vorhanden, so bildet sich jetzt ein roter Niederschlag. Das Nickelreagens aus dem Rohr 5 wird zu der Mischung in Kolben 9 gegeben und der Kolben mit Gummistopfen verschlossen. Man erhitzt ihn jetzt 30 min im siedenden Wasserbad, filtriert dann durch einen tarierten Glasfiltertiegel, wäscht mit siedendem Wasser, trocknet, wäscht dann nochmals mit 10 *ccm* Petroläther, trocknet bei 110° und wägt. Die erhaltene Menge Nickeldimethylglyoxim, multipliziert mit 0,609, ergibt die Acetylmethylcarbinolmenge in der ursprünglichen Probe. Die Versuche zeigen, daß Acetylmethylcarbinol ein natürlicher Bestandteil des Brotes ist und durch die Hefe bei der Gärung gebildet wird.

Auf die Bedeutung des Fornetographen in der Müllerei als eines geeigneten Apparates zur Qualitätsprüfung der Mehle weist Fr. Ihlow[1]) hin. Der Apparat gestattet mit Hilfe einer Vorgarekurve Einblicke in die diastatischen und Zuckerverhältnisse; das Verhalten auf Gare zeigt eine zweite Kurve, die gleichzeitig auch Aufschluß über die Dehnbarkeit und das Gashaltungsvermögen zeigt. Auch die Ofengare kann gemessen werden. Da sich somit sämtliche wichtigen Faktoren messend verfolgen lassen, können auch Backverbesserungsmittel, Backhilfsmittel, Hefen und Zucker auf ihre Auswirkungen hin geprüft werden.

Gleichfalls mit der Qualitätsprüfung von Weizen und Weizenmehlen hat sich E. Berliner[2]) befaßt. Der Verfasser ist der Meinung, daß die drei Faktoren Kleberbeschaffenheit, Klebermenge und diastatische Kraft weitgehend die Backfähigkeit von Weizen und Weizenmehlen beeinflussen. Teig- und Kleberprüfungen allein ohne Berücksichtigung der diastatischen Kraft bestimmen die Backfähigkeit nur unvollständig. Aus Kleberquellzahl, Maltosezahl und Klebermenge kann man die Backzahl mit guter Annäherung berechnen, sofern eine einheitliche Backmethode als Grundlage dient. Durch Bestimmung der löslichen Trockensubstanz und der Viscosität des Mehlfiltrats hat der Verfasser die Methode noch verfeinert.

H. Kühl[3]) bespricht eine Reihe von Verfahren, die es gestatten, die gleiche Herkunft von Weizenmehlen nachzuweisen. U. a. hat

[1]) Mühlenlaboratorium **6**, 66 (1936). — [2]) Mühlenlaboratorium **6**, 50 (1936). — [3]) Mühlenlaboratorium **6**, 74 (1936).

der Verfasser die Elastizitätszahl herangezogen. Sie wird in der Weise ermittelt, daß man zunächst das Gewicht des Feuchtklebers feststellt. Dann schneidet man davon eine 3 *mm* dicke Scheibe ab. Aus diesem Kleberstück schneidet man 6 *mm* breite Platten aus, die man auf einen durchschnittenen, mit den Schnittflächen aneinanderstoßenden Filtrierpapierstreifen legt. Die Filtrierpapierstreifen werden über das Kleberpaket geschlagen; der Kleber wird ausgezogen, bis die Klebermasse einreißt. Im selben Augenblick läßt man den Kleberfaden sich wieder zusammenziehen. Die Größe der Ausdehnung und des Zurückgehens werden gemessen; daraus wird die Elastizitätszahl berechnet.

R. Broquet[1]) weist darauf hin, daß der Backwert des normalen Getreides gut nach dem Verfahren von P. Pelshenke[2]) bestimmt werden kann; dagegen liefert erhitztes oder ungünstig gelagertes Getreide leicht irreführende Werte.

E. Berliner[3]) hat festgestellt, daß die Bestimmung der diastatischen Kraft allein nicht genügt, um Auswuchsschäden festzustellen, da die Schwankungen in der diastatischen Kraft bei den einzelnen Sorten zu groß sind. Geeigneter erscheint die Bestimmung des Verhältnisses Löslichkeit:Zuckerbildung. Der Zuckergehalt liegt bei den meisten Sorten um 10%; höhere Werte deuten auf Auswuchs.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Milchtrockensubstanz in Weißbrot beschreiben Ch. Hoffman, R. Schweitzer und G. Dalby[4]). Die Methode beruht auf der Erfassung des Milchzuckers in Verbindung mit der Bestimmung des Milchfettes. Zur Milchzuckerbestimmung wird die Brotkrume getrocknet, gemahlen und durch ein 20-Maschensieb gegeben. 50 *g* der Substanz werden 3 Stdn. bei 40° mit 400 *ccm* Wasser digeriert. Dann wird zentrifugiert und 4mal mit je 75 *ccm* destilliertem Wasser ausgewaschen. Die gesammelten wäßrigen Lösungen werden mit 35 *g* Preßhefe, 0,5 *g* Ammoniumsulfat und (zur Verhinderung des Bakterienwachstums) 0,2 *g* Natriumbisulfit versetzt. Man läßt über Nacht stehen, gibt dann zur Klärung 20 *ccm* Kupfersulfatlösung (Fehlingsche Lösung) und Natronlauge bis zum Erscheinen einer blauen Farbe zu, füllt auf 1 *l* auf und filtriert. In 50 *ccm* des Filtrates bestimmt man die Lactose. 50 *ccm* des Filtrates entsprechen 2,590 *g* Brot. Aus dem Prozentsatz an Lactose erhält man durch Multiplikation mit 2 den Prozentgehalt an fettfreier Milchtrockenmasse. Die Verfasser bestimmen außerdem noch den Fettgehalt und die Reichert-Meißl-Zahl des Fettes, woraus sie den Milchfettgehalt errechnen.

R. Strohecker.

Untersuchung von Wasser und Abwasser. Eingehend hat sich W. Ohle[5]) mit der Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs befaßt. Der Verfasser bespricht kritisch die Methoden von

[1]) Bull. Assoc. Chimistes **53**, 750 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3737 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 143 (1936). — [3]) Mühle **73**, 1209 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3737 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 298 (1936). — [5]) Angew. Chem. **49**, 778 (1936).

L. W. Winkler[1]), die Brom-Salicylsäure-Methode von G. Alsterberg[2]), das Bromdifferenz-Verfahren, das Carbonat-Verfahren und das Chlordifferenz-Verfahren. Das letztere Verfahren wird von dem Verfasser für die Sauerstoffbestimmung in stark verunreinigten Wässern vorgeschlagen. Arbeitsgang: Zwei 100 *ccm*-Flaschen werden mit Wasser gefüllt und mit 0,5 *ccm* Chlorkalklösung sowie 0,5 *ccm* 50%iger Schwefelsäure versetzt. Nach 10—30 min (je nach Verschmutzung) setzt man 2 *ccm* Rhodanidlösung hinzu. Nach weiteren 10 min gibt man zu einer Probe 0,5 *ccm* Manganosulfatlösung und 0,5 *ccm* Kaliumjodidlösung + Natronlauge. Nach dem Absetzen des Niederschlags gibt man noch 3 *ccm* Phosphorsäure hinzu. In die zweite Flasche gibt man zwei Krystalle Kaliumjodid und 3 *ccm* Phosphorsäure. Dann werden beide Proben mit Thiosulfat titriert. Die Differenz der verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung bei beiden Proben entspricht dem wahren Sauerstoffgehalt des Wassers. Irgendwelche Korrektionen fallen bei diesen Verfahren weg. Die Reagenzien sollen folgende Zusammensetzung aufweisen: 1. Chlorkalklösung: 1 *g* Chlorkalk (30—35% Cl-Gehalt) wird im Mörser mit 100 *ccm* Natriumsulfatlösung zerrieben. (100 *ccm* Wasser + 25 *g* $Na_2SO_4 . 10\ H_2O$). Die Mischung wird durch Watte filtriert. 2. Rhodanidlösung: 1 *g* KCNS + (200 *ccm* Wasser + 50 *g* $Na_2SO_4 . 10\ H_2O$). 3. Manganosulfatlösung: 100 *g* $MnSO_4 . 4\ HO$ + 200 *ccm* Wasser. 4. Kaliumjodidhaltige Natronlauge: (100 *g* NaOH + 200 *g* Wasser) + 60 *g* KJ (NO_2-frei). 5. Phosphorsäure 89%ig. 6. Natriumthiosulfatlösung: 1,5519 *g* $Na_2S_2O_3 . 5\ H_2O$ in Wasser gelöst + 1 *ccm* Natronlauge (20%ig) + 10 *ccm* Isobutylalkohol; diese Mischung wird auf 1 *l* aufgefüllt. 7. Stärkelösung: 0,1 *g* lösliche Stärke + 100 *ccm* heißes Wasser + 0,5 *g* Benzoesäure oder 1 *ccm* Formalin (40%ig). 8. Kaliumjodid, krystallisiert.

Über die Sauerstoffbestimmung im Kesselspeisewasser berichtet A. C. Dresher[3]). Unter bestimmten Bedingungen ist die Temperatur, bei der die Blaufärbung der Stärke eintritt, für den Sauerstoffgehalt charakteristisch. Man behandelt zur Bestimmung des Sauerstoffs eine Probe des entgasten Wassers nach L. W. Winkler, kühlt ohne Titration ab und kann aus der Temperatur, bei der die Blaufärbung erkennbar wird, mit Hilfe einer für die verwendete Stärke geeichten Kurve den Sauerstoffgehalt ablesen.

L. H. N. Cooper[4]) bestimmt Eisen im Meerwasser und im Meerplankton mit Hilfe von 2, 2′, 2″-Tripyridyl, einem empfindlichen Eisenreagens, auf colorimetrischem Weg. Erfaßbar ist noch 1 *mg* im *cbm*. Im Meerwasser sind weniger als 2 *mg* im *cbm* enthalten.

Eine colorimetrische Aluminiumbestimmung in Wasser empfehlen M. A. Schpak und Schubajew[5]). Hiernach werden 25 *ccm*

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **29**, 121 (1915); vergl. diese Ztschrft. **61**, 296 (1922). — [2]) Biochem. Ztschrft. **159**, 36 (1925); vergl. diese Ztschrft. **82**, 356 (1930). — [3]) Combustion (New York) **7**, 33 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1590 (1936). — [4]) Proc. Roy. Soc. London Ser. B **118**, 419 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4955 (1936). — [5]) Kunstfaser (russ.) **1**, 51 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4955 (1936).

Wasser nacheinander mit je 10 *ccm* n-Schwefelsäure und n-Natronlauge durchgeschüttelt: die Mischung wird auf 50 *ccm* aufgefüllt. Alsdann setzt man je 1 *ccm* gesättigte Ammoniumcarbonatlösung und 0,1%ige Hämatoxylinlösung zu. Vor der Messung schüttelt man mit 1 *ccm* 30%iger Essigsäure durch. Die Vergleichslösungen werden in gleicher Weise behandelt.

Demmering[1]) hat sich mit optischen, insbesondere spektralanalytischen Untersuchungsmethoden bei Abwässern befaßt. So geben Kocherlaugen (Ligninsulfonsäuren) noch in größerer Verdünnung als 1:1000 charakteristische Absorptionsspektren. Faulgase und deren Gemische lassen sich gleichfalls auf diesem Weg (allerdings nur mit Hilfe einer Wasserstofflampe) untersuchen. Metallbeizen können in Abwässern durch Emissionsspektren charakterisiert werden. Auch eine Reihe anderer Fragen läßt sich z. B. durch Zerstäuben im elektrischen Funken schnell klären. In einer Diskussion dieses Vortrages wird auf die Arbeiten von L. Fresenius über Emissionsspektralanalyse bei Mineralwässern hingewiesen.

J. A. Nikiforow[2]) empfiehlt zur Härtebestimmung des Wassers die Verwendung der Kaliumseifen der Baumwollsamenöl-Fettsäuren an Stelle von Kaliumpalmitat. Zur Herstellung der Seifenlösung (0,1 n) werden die Fettsäuren in 500 *ccm* Alkohol gelöst; die Lösung wird gegen Phenolphthalein mit alkoholischer Kalilauge neutralisiert. Nach Zusatz von 300 *ccm* Wasser wird mit Alkohol zum Liter aufgefüllt. Die filtrierte Lösung wird nach 2—3 Tagen nochmals filtriert. Die Titration wird im übrigen in derselben Weise wie mit Kaliumpalmitat durchgeführt. Als Störungsmoment der Kaliumpalmitat-Methode von C. Blacher wird der Glycerinzusatz angesehen.

Zur Bestimmung von gelöstem organischen Stickstoff in Meerwasser behandeln A. Krogh und A. Keys[3]) mit Natronlauge bei 500° in Wasserstoffatmosphäre und bestimmen das freiwerdende Ammoniak. Zur Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffes werden die Halogenide mit Thalliumsulfat (Tl_2SO_4) ausgefällt; dann dampft man zur Trockne und oxydiert mit einem Gemisch von Chromschwefelsäure und Cerisulfat. Das gebildete Kohlendioxyd wird in Salzsäure aufgefangen und der Salzsäureüberschuß mit Bariumhydroxydlösung zurücktitriert. Etwa gebildetes Kohlenoxyd wird vorher oxydiert, indem man die Gase durch ein Verbrennungsrohr leitet.

Nach D. M. Tjukow und O. A. Babitschewa[4]) liefert die Methode zur Bestimmung des Proteidammoniaks im Trinkwasser nach L. W. Winkler fast theoretische Werte.

Eine titrimetrische Sulfatbestimmung in Wasser beschreibt Margaret D. Foster[5]). 100 *ccm* Wasser werden in einem 250 *ccm*-

[1]) Angew. Chem. **49**, 577 (1936). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1298 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1406 (1936). — [3]) Biol. Bull. **67**, 132 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1406 (1936). — [4]) Arb. allruss. Inst. exp. Med. (russ.) **1**, 71 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4954 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 195 (1936).

Erlenmeyerkolben mittels n-Salzsäure genau auf den Umschlagspunkt von Methylorange (1 Tropfen) gebracht. Dann setzt man 10 *ccm* Bariumchromatlösung (7,5 *g* in 1 *l* 0,25 n-Salzsäure) zu, läßt unter öfterem Umschütteln 10 min stehen und fällt den Bariumchromatüberschuß mittels Ammoniumhydroxyds aus, indem man 3 Tropfen Ammoniak mehr zusetzt, als für den Umschlag von Orangegelb nach Citronengelb benötigt werden. Meist genügen im ganzen 6 Tropfen. Man läßt dann wiederum unter öfterem Umschütteln 10 min stehen, filtriert und wäscht mehrere Male mit einem feinen Strom destillierten Wassers. Zu dem Filtrat gibt man 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung und 2 *ccm* Salzsäure (D 1,18—1,19). Mit einem Glasstab wird gemischt und nach weiteren 10 min mittels 0,05 n-Thiosulfatlösung das in Freiheit gesetzte Jod zurücktitriert. Von den verbrauchten *ccm* ist der Wert eines blinden Versuches abzuziehen. Die Differenz, multipliziert mit dem Faktor 16,4, ergibt bei Anwendung von 100 *ccm* Wasser die vorhandenen *mg* SO_4 im Liter.

Mit der Bestimmung der Austauschzahl von Zeolithen hat sich E. Zentner[1]) befaßt. Er empfiehlt, 1 *g* frisch regenerierten Zeolith mit 100 *ccm* Leitungswasser zu schütteln und die Resthärte darin zu bestimmen.

Beiträge zur Bestimmung des Jods in Trink- und Mineralwässern hat F. Sander[2]) geliefert. Da nach der Jodbestimmung nach Gröger Nitrite nicht zerstört werden, können sie Jod vortäuschen. Der Verfasser empfiehlt deshalb nach der Kaliumpermanganatbehandlung eine Zerstörung der Nitrite durch Harnstoff oder Azidlösung; man kann aber auch als Oxydationsmittel bei Nitritgegenwart Chlor- oder Bromwasser nehmen.

Zur Bestimmung des Nitrat-, Nitrit- und Ammoniakgehaltes von Wasser und Abwasser verwendet G. Gad[3]) aktive Kohle. Die Methode beruht darauf, daß aktive Kohle aus saurer und neutraler Lösung Nitrat und Nitrit adsorbiert. Bei einem p_H-Wert von 8,5 ist die Adsorption gleich 0; im Gegenteil wird hier vorher adsorbiertes Nitrat, nicht jedoch Nitrit, wieder abgegeben. Der Ammoniakstickstoff wird in saurer Lösung adsorbiert.

Über den Nachweis von salpetriger Säure und Salpetersäure in Trinkwässern berichtet J. Casares Gil[4]). Der Verfasser behandelt die Methode mit Hilfe des Trommsdorffreagenses[5]), diejenige mit Hilfe der Reagenzien von P. Grieß und L. Ilosvay, ferner den Nitratnachweis mit Hilfe der Zinkreduktion und schließlich den Nachweis von Nitriten und Nitraten nebeneinander. Die beschriebenen Abänderungen werden im folgenden Bericht wiedergegeben.

---

[1]) Wärme **59**, 482 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2767 (1936). — [2]) Arch. Hyg. Bakteriol. **115**, 346 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4780 (1936). — [3]) Gas- u. Wasserfach **79**, 166 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4780 (1936). — [4]) Chem. Ztg. **60**, 896 (1936). — [5]) Diese Ztschrft. **8**, 330 (1889). C. F. Schönbein, diese Ztschrft. **1**, 13 (1862).

J. Casares[1]) teilt Beobachtungen über den Nachweis von salpetriger und Salpetersäure in Trinkwässern mit. Um genaue Ergebnisse bei dem Nachweis der salpetrigen Säure mittels Jodzinkstärke zu erhalten, muß man die 1000fache theoretische Reagensmenge anwenden. Der Verfasser empfiehlt folgende Reaktion: Zu 10—15 *ccm* des zu untersuchenden Wassers setzt man ein erbsengroßes Stück einer innigen Mischung von 3 Teilen Sulfanilsäure und 1 Teil α-Naphthylamin. Bei Gegenwart von noch 0,01 *mg* Nitrit im Liter tritt nach 2—3 min eine schwache Rosafärbung auf. Will man Nitrate nachweisen, so versetzt man vor Zugabe des Reagenses mit einigen *mg* Zinkstaub oder Magnesiumpulver. Sind Nitrite und Nitrate gleichzeitig vorhanden, so werden die Nitrite mit Methanol entfernt, wobei man mit Essigsäure ansäuert und zur Vermeidung des Siedeverzuges Tonscherben hinzufügt.

Zur Messung der Wasserhärte empfiehlt P. F. Gorbatschew[2]) eine neue Einheit, die die Menge der Ca- und Mg-Ionen (auf Ca umgerechnet) in 100000 Teilen Wasser angibt. Diese Einheit wird mit ND (von Duritas = Härte) bezeichnet. 1 ND = 0,224 deutsche Härtegrade. Die vorübergehende Härte wird mit NA (Alkali) bezeichnet.

Mit der Bestimmung des Fluors in Mineralwässern hat sich A. Herculano de Carvalho[3]) befaßt. Empfohlen werden das von C. S. Boruff und G. B. Abbott[4]) abgeänderte volumetrische Verfahren von H. H. Willard und O. B. Winter[5]) und das colorimetrische Verfahren von J. M. Sanchis[6]), das der Verfasser für stark mineralisierte Wässer etwas abgeändert hat. Er empfiehlt, die Verdünnung mit Wasser im Verhältnis 1:2 nach Zugabe der Reagenzien und mehrstündigem Stehen vorzunehmen. In einigen portugiesischen Mineralwässern wurden abnorm hohe Fluorgehalte festgestellt. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. O. Wohryzek, Die aktivierten Entfärbungskohlen. 99 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1937. Preis brosch. RM. 7.30.

Die vorliegende Schrift ist als Heft 36 der neuen Folge der von R. Pummerer herausgegebenen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge erschienen. Sie soll dem Chemiker und Ingenieur ein Wegweiser für die Praxis sein. Die Bedeutung der Entfärbungskohlen (E-Kohlen) für die verschiedenen Zwecke der Industrie ist bekannt. Den Analytiker interessiert naturgemäß in erster Linie

[1]) An. Soc. españ. Fis. Quim. **34**, 587 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1989 (1936). [2]) Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chemie 1932 (russ.) **2**, 330 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3576 (1936). [3]) Rev. Chim. pura appl. **11**, 99 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2766 (1936). [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 236 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 67 (1934). [5]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 213 (1934). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **108**, 440 (1937).

die Untersuchung der E-Kohlen, die in dem Kapitel „Die Bewertung der aktivierten E-Kohlen" besprochen wird. Jeder, der sich über die E-Kohlen betreffende Fragen unterrichten will, wird die Schrift gerne zur Hand nehmen. R. Fresenius.

Formsand. Die „richtige Methode der Formsandprüfung" beschreibt D. Diószeghy[1]). I. Tongehalt und Korngröße: A. Der Tongehalt wird durch Sedimentation bestimmt. Von der sorgfältig hergestellten Durchschnittsprobe werden 15—20 *g* lufttrockener Sand, dessen Feuchtigkeitsgehalt besonders bestimmt wird, abgewogen. Man erhitzt diesen Sand in einem Becherglas mit 250 *ccm* Wasser etwa 2 Stdn. lang in einem Wasserbad, rührt dabei mit einem Gummistäbchen gut durch, um die an größeren Körnchen abgelagerte dünne Schicht von Kolloidton abzureiben, und gibt dann das Ganze in einen Atterbergschen Sedimentiercylinder. Dieser Cylinder wird bis zur Sedimentierungshöhe (z. B.

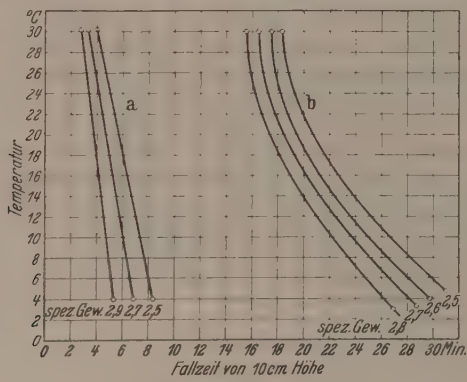


Abb. 20.

20 *ccm*) mit der zu untersuchenden Probe gefüllt; dann wird umgeschüttelt und danach entsprechend der obenstehenden Zeittafel (Abb. 20), welche auf Grund der Stokesschen Formel für Sandkörner von 0,02 *mm* = a und 0,01 *mm* = b bei wechselnden Temperaturen berechnet ist, eine bestimmte Zeit absitzen gelassen. Nach dieser Zeitdauer kann man den trüben Teil entfernen, da die Körnchen, die gröber sind als der tonige Teil, sich schon abgesetzt haben. Man wiederholt das Sedimentieren so lange, bis die Flüssigkeit nach Ablauf der errechneten Sedimentierungsdauer durchsichtig und klar ist und bis die Oberfläche der Sandkörnchen unter dem Mikroskop bei 60facher Vergrößerung rein erscheint. Der gereinigte Sand wird dann bei 105° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet und der Ton aus dem Gewichtsverlust berechnet. Zwei Sande von gleicher Korngröße und gleichem Gesamttongehalt können trotzdem verschiedene Bindefestigkeit aufweisen, was durch den Gehalt an Kolloidton zu erklären

[1]) Mitt. berg-hüttenmänn. Abteilg. königl. ungar. Palatin-Josef-Universität Sopron **6**, 149 (1934).

ist. Eine kurzfristige Bestimmung dieses Kolloidtones ist noch nicht einwandfrei gelungen, doch ist bekannt, daß ein größerer Kolloidgehalt einen größeren Wert für die Hygroskopizität des Formsandes bedingt. Es ist deshalb die Bestimmung der Hygroskopizität geeignet, für die Praxis ein Maß für den Kolloidtongehalt, also für die Bindefestigkeit zu geben. Die Hygroskopizität stellt der Verfasser durch Lagern des lufttrockenen Sandes in dünner Schicht in einem mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator fest; nach 3 Tagen wird die Schwefelsäure erneuert und nach weiteren 5 Tagen die Probe gewogen und dann im Trockenschrank bei 105° C zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Gewichtsverlust ergibt, auf absolut trocknen Sand bezogen, die Hygroskopizität in Prozenten. B. Bestimmung der Korngröße: Der Verfasser benutzt den Kraußschen Schlämmapparat, schlägt aber vor, zur Trennung der Korngrößen von 15—1 *mm* Handsiebe, von 1—0,1 *mm* mechanisches Sieben, von 0,1—0,01 *mm* die Spülmethode und von 0,01—0,0005 *mm* Sedimentieren anzuwenden.

II. Gasdurchlässigkeit, Druckfestigkeit: Die Gasdurchlässigkeit wird bestimmt, indem durch eine Sandschicht, die sich in einer Woulfeschen Flasche befindet (Höhe der Sandschicht = Durchmesser der Woulfeschen Flasche), unter bestimmtem Druck Luft gesaugt und ihre Geschwindigkeit oder ihre Menge je *ccm* Sand und Minute gemessen wird. Die Gasdurchlässigkeit hängt ab von der Form der Körner, der Korngröße, also von der Anzahl der Berührungspunkte, was bei ungleichen Korngrößen zu beachten ist, vom Tongehalt, von der Feuchtigkeit, dem Wassergehalt und dem Grad der Verdichtung, also dem Raumgewicht des Sandes. Die Gasdurchlässigkeit verringert sich mit zunehmender Verdichtung um so schneller, je gröber der Formsand ist. — Die Druckfestigkeit wird bestimmt, indem aus einem oberen Blechgefäß feines Schrot mit regelbarer Geschwindigkeit (22 *g*/Sekunde) in ein unteres Gefäß einläuft; letzteres steht auf der Druckplatte des Festigkeitsprüfers. Während steigender Tongehalt die Gasdurchlässigkeit mindert, steigert er die Druckfestigkeit. Einzelheiten und Schaubilder im Original.

III. Feuerfestigkeit: Der Sand muß bei feuchter Form 1100 bis 1200° C aushalten, bei trockener Form 1350°. Die Feuerfestigkeit sinkt mit der Zunahme mineralischer Bestandteile; reiner Ton und reiner Quarz sind am feuerfestesten, doch hängt die Feuerfestigkeit auch von der Korngröße ab. Man bestimmt die Feuerfestigkeit am besten in einem elektrischen Röhrenofen (Heraeus) mit Molybdänwicklung, den man mittels eines Widerstandes dauernd auf bestimmter Temperatur halten kann. Man macht aus dem Sand ein Probestück von 7—8 *mm* Durchmesser und 18—20 *mm* Länge, trocknet es etwas und schiebt es auf einem Porzellanplättchen in das erhitzte Rohr neben ein Thermoelement. Man kann dann durch die Röhre von außen das Verhalten der Probe beobachten, untersucht jedoch die Probe nach dem Auskühlen mikroskopisch.

IV. Die chemische Untersuchung hat sich auf die Feststellung

und Bestimmung des Eisen- und des Kalkgehaltes zu beschränken. Der Verfasser schließt mit Pottasche-Sodaschmelze auf und bestimmt Eisen und Kalk in der üblichen Weise. Ein Kalkgehalt von 4% wird als zulässig betrachtet, ein höherer Gehalt wirkt leicht schädlich durch Rißbildung in der Form. Steigender Eisengehalt erhöht die Bindefähigkeit und die Hygroskopizität, da er meist in kolloidalem Zustand vorhanden ist, setzt aber durch Eisensilicatbildung die Feuerfestigkeit herab; er soll daher 5% nicht übersteigen.

Über die Bestimmung der tonigen Stoffe in Formsanden und Mischungen mittels des Siedeverfahrens und über ein Schnellverfahren zur Bestimmung ihrer Feuchtigkeit hat K. N. Karlow[1]) gearbeitet. Er versucht die übliche Methode der AFA (amerikanische Gießerei-Gemeinschaft) zu vereinfachen und verändert aus diesem Grunde die Einwage und die Behandlungsweise. Ferner werden verschiedene Arten der Vorbehandlung erprobt (Zerreiben, Behandlung mit Natronlauge oder kochendem Wasser).

Auf Grund dieser Untersuchungen entwickelt der Verfasser folgende Vorschrift zur Bestimmung der Tonsubstanz in Formsanden: Man nimmt 50 *g* trockenen Sand für die Bestimmung und noch 25 *g* für eine Kontrollbestimmung, bringt die abgewogene Menge in ein Literbecherglas, gießt 250 *ccm* kochendes Wasser und 10 *ccm* 1%ige Natronlauge hinzu, kocht 3 min lang, setzt 15 *ccm* 1%ige Natronlauge und so viel Wasser hinzu, daß das Niveau der Flüssigkeit 150 *mm* über dem Niveau des Bodensatzes steht, läßt 10 min stehen und gießt die trübe Flüssigkeit vom Niederschlag ab, wie bei der AFA-Methode; dann gießt man neues Wasser bis zum 150 *mm*-Niveau zu, läßt 10 min stehen und gießt wieder die trübe Flüssigkeit ab; man fährt dann ebenso fort bis zum völligen Klarwerden der Flüssigkeit, läßt aber nur noch je 5 min absitzen; dann bringt man den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, trocknet und wägt, oder man bringt ihn durch Überspülen in ein flaches Porzellanschälchen, läßt 5 min stehen, gießt vorsichtig das überstehende Wasser ab, trocknet in der Schale und wägt. Bei Kontrollanalysen genügt einmaliges Kochen, für Forschungszwecke kocht man zweimal und dann noch einmal ohne Lauge. — Bestimmung der Feuchtigkeit von Formsand und Formsandgemischen: Die AFA schreibt eine Probemenge von 100 *g* vor. Ein solches Muster gibt nach

30	45	60	75	90	105 min
4,77	6,93	9,23	10,75	12,31	13,78 % Wasser ab.

Der Verfasser sucht vor allem Zeit zu sparen. Für Kontrollversuche, d. h. für den Betrieb, verzichtet er auf die Zeit, die das aus dem Trockenschrank herausgenommene Muster vor dem Wägen zum Abkühlen gebraucht, und schlägt vor, zu dem ermittelten Prozentgehalt an Feuchtigkeit noch 0,2% als Korrektur hinzuzufügen. Für „Forschungszwecke" empfiehlt er natürlich die Benutzung eines Exsiccators und das Trocknen bis zum konstanten Gewicht bei 100 *g* Einwage; auch soll man den Sand durch leichtes Klopfen zu zerteilen suchen, besonders den fetten Sand,

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 528 (1934).

um so das Trocknen zu beschleunigen. Der Trockenschrank muß genügende Ventilation besitzen. Wenn man 25 *g* Einwage nimmt, so genügt bei 105—110° eine Trockenzeit von 30 min für fette Sande und von 15 min für Formsandgemische und Quarzsande. Abkühlen auf Zimmertemperatur ist nicht erforderlich. K. Fresenius.

Über eine neue analytische Bestimmung der Bleiabgabe von Steingutglasuren mit Hilfe von Dithizon berichten W. Weyl und H. Rudow[1]). Die bisherige Methode, die Bleiabgabe fertiger Geschirre zu bestimmen, bestand in ½stündigem Kochen mit 4%iger Essigsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung, wobei eine Färbung oder Ausflockung die Bleiaufnahme anzeigt. Mittels des durch Hellmut Fischer[2]) bekannt gewordenen Dithizons ist die Methode so weit verfeinert worden, daß Metallmengen zwischen 0,5 und 100 γ quantitativ bestimmt werden können. Das Dithizon, ein Derivat des Thioharnstoffs, bildet mit vielen Schwermetallen gefärbte Komplexe, die sich in Tetrachlorkohlenstoff lösen, so daß man aus einer verdünnten Metallsalzlösung nach Zusatz von Dithizon durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff das Metallsalz anreichern und es dann maßanalytisch oder colorimetrisch bestimmen kann. Die Titration einer Metallsalzlösung wird in saurer oder neutraler Lösung, nicht in alkalischer, vorgenommen, da sich in letzterem Fall wasserlösliche Alkalidithizonate bilden, die das Verteilungsgleichgewicht stören würden; man wendet indirekte Titration an, indem man die zu bestimmende Bleimenge in Dithizonat überführt, dieses durch Salpetersäure zersetzt und das freigewordene Dithizon mit überschüssigem Silbernitrat reagieren läßt. Den nicht umgesetzten Teil des Silbernitrats titriert man dann mit einer titrierten Dithizonlösung zurück. Am genauesten wird die Bestimmung, wenn die zu untersuchende Lösung 50—100 γ Blei enthält, was man durch Vortitration feststellt.

Reagenzien: Dithizon, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst; Silbernitratlösung, (1 *g* Ag : 1000 *ccm*): Salpetersäure, etwa 7%ig (10 *ccm* konz. Salpetersäure : 100 *ccm*): Cyankaliumlösung, 5%ig und 0,5%ig. Zur Herstellung und Einstellung der Dithizonlösung hat man zuerst das käufliche Produkt (Kahlbaum für Analyse) von Oxydationsprodukten zu reinigen, indem man etwa 1 *g* in 1 *l* Tetrachlorkohlenstoff löst, über Nacht stehen läßt und vom Ungelösten abfiltriert. Im Scheidetrichter schüttelt man die Lösung mit ammoniakalischem Wasser (1 *ccm* konz. Ammoniaklösung auf 100 *ccm* Wasser) aus, wobei das reine Dithizon als Ammoniumdithizonat mit roter Farbe in die wäßrige Phase geht und Verunreinigungen und Oxydationsprodukte im Tetrachlorkohlenstoff zurückbleiben. Man läßt dann den Tetrachlorkohlenstoff ab, setzt frischen Tetrachlorkohlenstoff zu, säuert mit Salzsäure an, wobei das freie Dithizon wieder mit grüner Farbe in den Tetrachlorkohlenstoff geht, und wäscht nun die wäßrige Phase so lange mit Tetrachlorkohlenstoff, bis alles Dithizon daraus extrahiert ist. Nunmehr wäscht man, um die Salzsäure zu entfernen, die Dithizonlösung mit Wasser, filtriert doppelt und be-

[1]) Ber. deutsch. Keram. Ges. **16**, 281 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 465 (1927); **96**, 128 (1934).

wahrt sie unter 1%iger Schwefelsäure in braunen Flaschen auf. Zur Titration verdünnt man so weit, daß 1 *ccm* etwa 5—10 γ Ag entspricht. Die zur Einstellung der Dithizonlösung zu benutzende Silbernitratlösung bereitet man durch Auflösen von 1,5748 *g* Silbernitrat „zur Analyse" (entsprechend 1 *g* Silber) in 1000 *ccm* Wasser und verdünnt einen Teil der Lösung im Verhältnis 1 : 100, so daß 10 *ccm* der verdünnten Lösung 100 γ Ag entsprechen. Man muß völlig chlorfreies und keine sonstigen Schwermetalle enthaltendes, doppelt destilliertes Wasser verwenden. Man säuert im Scheidetrichter 10 *ccm* (= 100 γ Ag) der Silbernitratlösung mit 3 *ccm* etwa 7%iger Salpetersäure an und schüttelt dann mit kleinen Mengen Dithizon aus, läßt das rein gelbe Silberdithizonat ab und gibt weiter Dithizon zu, bis die langsame Umsetzung anzeigt, daß sich die Titration ihrem Ende nähert, setzt dann Dithizon tropfenweise zu und verdünnt zur besseren Sichtbarmachung des Umschlagspunktes mit reinem Tetrachlorkohlenstoff, schüttelt zum Abfangen der letzten Menge zurückgebliebenen Silberdithizonates mit reinem Tetrachlorkohlenstoff nach und titriert bis zur ersten bleibenden Grünfärbung. Bei Anwesenheit anderer Metalle tritt jeweils die spezifische Farbe des nun reagierenden Metalles auf. Der Faktor der Dithizonlösung ist alsdann, wenn 10 *ccm* Silberlösung = 100 γ Ag und = 12,8 *ccm* Dithizonlösung sind: $FDi = \frac{100}{12{,}8} = 7{,}8$.

Bestimmung des Bleis in der zu untersuchenden Lösung: Die schwach saure Lösung (wenn nötig, Abrauchen auf dem Wasserbad!) wird mit Ammoniak soweit abgestumpft, daß sie gegen Kongorot eben noch sauer reagiert. Man setzt dann zur Bindung anderer Metalle 1—2 *ccm* 5%ige Cyankaliumlösung zu, da unter diesen Bedingungen nur das Blei mit Dithizon reagiert, während alle anderen Metalle in die entsprechenden Cyankomplexe übergeführt werden und sich in dieser Form nicht an der Dithizonreaktion beteiligen. Im Scheidetrichter extrahiert man das Blei durch Ausschütteln mit kleinen Mengen von Dithizon, bis alles umgesetzt ist und das Dithizon grün bleibt. Die wäßrige Phase wird hierbei durch gebildetes Alkalidithizonat stark gelb gefärbt. Man schüttelt dann die letzten Spuren von Bleidithizonat mit Tetrachlorkohlenstoff aus und wäscht das zinnoberrote Bleidithizonat zur Entfernung von überschüssigem Dithizon solange mit 0,5%iger Cyankaliumlösung, bis diese nicht mehr gelblich gefärbt ist. Zuletzt wird mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Das Bleidithizonat wird mit 7%iger Salpetersäure wieder in freies Dithizon und Metallsalz zerlegt, das freie Dithizon mit überschüssiger Silbernitratlösung in gelbes Silberdithizonat übergeführt; die rein gelbe Tetrachlorkohlenstoffphase wird abgetrennt und der Silberüberschuß mit Dithizonlösung von bekanntem Titer zurückgenommen, wobei man auf bleibende Grünfärbung titriert. Blei tritt in saurer Lösung nicht in Erscheinung. — *Berechnung:* Das durch Salpetersäure aus dem extrahierten Bleidithizonat freigemachte Dithizon wird mit Silbernitratüberschuß umgesetzt (a *ccm* enthalten 10 a γ Ag). Nach dem Abtrennen des Silberdithizonats wird das überschüssige Silber in der wäßrigen Phase bestimmt, wozu b *ccm* Dithizonlösung verbraucht

werden. (b *ccm* vom Faktor F entsprechen nach der Einstellung b F γ Ag.) Somit wurden zur Umsetzung des Bleidithizonats in Silberdithizonat 10 a—b F γ Ag verbraucht; da 1 Pb (207,20) durch 2 Ag (2.107,88) ersetzt wurde, so berechnet sich der Bleigehalt des extrahierten Bleidithizonats zu: $\frac{(10\,a - b\,F)\,207{,}2}{2.107{,}88}\,\gamma$ Pb.

Die Verfasser bringen in einer Tabelle die Zusammensetzung einer Reihe von Glasuren aus der Staatlichen Berliner Manufaktur und weiter die Bleiabgabe, die „Bleilässigkeit", gegenüber 4%iger Essigsäure. Dabei wurden die zu prüfenden Tiegel mit 50 *ccm* 4%iger Essigsäure beschickt; jeder Tiegel wurde zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten mit einem wassergekühlten Rundkolben bedeckt und je ½ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann spülte man den Tiegelinhalt sowie die dem Kolbenboden anhaftende Flüssigkeit in einen 100 *ccm*-Meßkolben, führte zunächst eine Vortitration mit 5 *ccm* dieser Lösung zur ungefähren Ermittlung des Bleigehaltes aus, der einer Bleiabgabe zwischen 0,7 und 14,4 *mg* entsprach und konnte dann zur Dithizonatbestimmung solche Mengen wählen, die im günstigsten Bereich lagen, also zwischen 50 und 100 γ. — Die Verfasser berichten schließlich noch über eine Versuchsreihe, in der sie verfolgten, wie sich die „Bleilässigkeit" bei wiederholter Benutzung desselben Geschirres veränderte. Sie unterwarfen dieser Prüfung je ein Gefäß mit bleireicher und bleiarmer Glasur, und die Resultate zeigen, daß zwar nach der ersten Behandlung ein ziemlich starker Abfall in der Bleiabgabe eintritt, daß aber die folgenden nur geringe Abnahme zeigen, so daß beim zehnten Auskochen mit Essigsäure immer noch die Hälfte derjenigen Bleimenge abgegeben wird, die beim erstenmal herausgelöst wurde. Die Tabellen über diese Versuche sind im Original einzusehen. K. Fresenius.

Zur Bestimmung der Entflammungstemperaturen fester Materialien bringt C. R. Brown[1]) einen Beitrag: Der Apparat besteht aus dem von der Krupp-A.-G. als Zündpunktprüfer entwickelten Modell, einem Ofen mit feuerfestem Tonrohr, aus dem der aus rostfreiem Stahl bestehende Zündblock herausgenommen und in das an seiner Stelle ein Pyrexglaseinsatzgefäß von 6,4 *cm* innerem Durchmesser und 12,3 *cm* Höhe so eingesetzt worden war, daß es in einer Zone genügender Temperaturgleichförmigkeit steht. An Stelle der üblichen Widerstandsspiralen bestehen hier die Heizelemente aus vier senkrechten Kohlenstabwiderständen, welche durch einen Rheostaten in der Heizungstemperatur in weiten Grenzen abgestuft werden können. Die vorgewärmte Luft wird dem Pyrexglasgefäß mit einem zu einer Schlange gewundenen Kupferrohr zugeführt, welches sich genau an die Innenwand des Gefäßes anlegt und an dessen Boden seinen Austritt hat. Um den austretenden Luftstrom gleichmäßiger zu verteilen, wird über dem Rohraustritt zwischen zwei Schlangenwindungen des Kupferrohrs eine dünne runde Micaplatte, die mit etwa 100 Löchern von je 2,5 *mm* Durchmesser ver-

[1]) Dissertation, Washington, D. C. 1934.

sehen ist, eingelegt. Die Preßluft des Laboratoriums wird zuerst in einen kleinen Behälter geleitet, dann durch ein Diaphragma als Reduzierventil zum Strömungsmesser oder Gasometer und dann zur Kupferschlange geführt. Das Muster wird auf ein passendes Stück Porzellanrohr gewickelt oder, wenn Holz untersucht werden soll, mit Asbestbändern daran festgebunden und in das Gefäß eingesetzt. Das Muster und ein Thermoelement werden durch eine Klammer in ihrer Lage in der Gefäßmitte festgehalten. Ein zweites Thermoelement befindet sich zwischen Gefäß und Ofenwand in gleicher Höhe mit dem Thermoelement am Muster. Als Thermoelemente dienen Eisen-Konstantan-Elemente, welche öfters nachgeeicht werden; die Temperaturen werden an einem tragbaren Potentiometer abgelesen. Das Pyrexglasgefäß wird mit einem losen Micadeckel bedeckt; ein zweiter größerer Micadeckel wird oben über den Kopf des Ofenrohrs gelegt, so daß Luft und Verbrennungsgase entweichen können und ein Beobachten der Vorgänge möglich ist. *Verfahren:* Man wägt das Muster ab und setzt es in ein kurzes, an einem Ende geschlossenes Metallrohr ein, welches das Muster in senkrechter Lage halten soll. Der Luftstrom wird dann auf die gewünschte Stärke gebracht, der Rheostat auf einen vorher bestimmten Punkt eingestellt und der Strom eingeschaltet. Außer bei ganz langsamem Heizen wird dann die Rheostatstellung nicht mehr geändert, um die Ofentemperatur konstant zu halten und die Differenzkurve nicht zu stören. Hat man 30—40 min geheizt bis in die Nähe der Temperaturregion, in welcher Zündung zu erwarten ist, so wird an jedem Thermometer in Zeiträumen von je 1 min und am Galvanometer alle ½ min je eine Ablesung vorgenommen und dabei beobachtet, ob Dämpfe oder Rauch aus dem Ofenkopf auftreten. Zeigt die Beobachtung, daß der Zündpunkt erreicht ist oder bevorstehend erscheint, nimmt man das Muster heraus. Viel Rauch und rasches Ansteigen der Temperatur des Musters läßt diesen Zeitpunkt erkennen; das herausgenommene Muster glüht sofort oder entflammt sich freiwillig oder bei kurzem Anblasen. Das Material wurde im lufttrockenen Zustand verwendet, und zwar 1) Filtrierpapier, in Streifen von 3—6 *mm* Breite und 65 *mm* Länge geschnitten; diese Streifen wurden zu Bündeln von gewünschtem Gewicht gebunden; 2) Jute, in Stücke von 65 *mm* Länge geschnitten und ebenfalls gebündelt; 3) Rotceder-Späne, ebenfalls gebündelt. Außer auf diese drei Muster erstreckten sich die Zündpunktsuntersuchungen noch auf folgende Materialien: Cellophan-Einwickelpapier, Cellulosepapier (α-Cellulose aus ungebleichten Baumwollumpen), Celluloseacetat-Photographiefilme ohne Emulsion, Leder (chromgegerbtes Kalbfell), Magnesiumband $0{,}2 \times 3{,}0$ *mm*, Zeitungspapierabschnitte, Weißtanne-Hobelspäne, Langblattanne-Hobelspäne, Weißeiche-Hobelspäne, Papierbirke, Verbandwatte, geölte Seide (Viscoseseidegarn in Strähnen), ungeölte Seide, Tabak, getrocknetes Heu.

An die Zusammenstellung der Resultate, die im Original einzusehen ist, knüpft der Verfasser einen Bericht über Beobachtungen über die Rauchentwicklung, über die Form der Temperaturkurven und ihrer

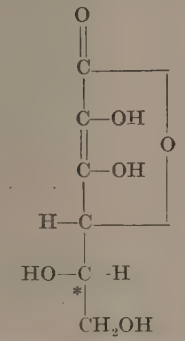
Knicke, über die bei den Zündungsvorgängen auftretenden exothermischen und endothermischen Reaktionen, welche durch die Differenzkurven und die Mustertemperaturkurven angezeigt werden. K. Fresenius.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin. W. Fischbach.

Zur Methodik der quantitativen Bestimmung des C-Vitamins in tierischen Flüssigkeiten. Das C-Vitamin ist ein Kohlenhydrat, dem folgende Konstitution zukommt:



C-Vitamin, l-Ascorbinsäure

Wie viele andere Zuckerarten wird das C-Vitamin auf Grund seines Reduktionsvermögens bestimmt. Die Durchführung einer derartigen Reduktion bereitet keine Schwierigkeiten, sobald das Produkt in reiner Form vorliegt. Bei biologischen Analysen ist das aber niemals der Fall. Für die reduktive Bestimmung der Zuckerarten im Harn oder Blut hat die Jahrzehnte alte Erfahrung schließlich zuverlässige Verfahren ergeben. Über die sicherste Methode der C-Vitaminbestimmung in tierischem oder pflanzlichem Material herrscht aber noch erhebliche Unklarheit. Hier sollen nur einige Punkte der C-Vitaminbestimmung behandelt werden; im übrigen wird auf zwei neuere Literaturübersichten der gebräuchlichen Methoden verwiesen [vergl. K. Wachholder und P. Hamel[1]), A. E. Correns[2])].

Die beiden gebräuchlichsten Methoden der C-Vitaminbestimmung, die Chlorphenol-indophenol- und die Methylenblau-Methode wurden neuerdings von A. Fujita und T. Ebihara[3]) einer kritischen Nachprüfung unterzogen und durch Beachtung verschiedener wichtiger Momente verbessert. Die Autoren geben ferner neue Verfahren für die Bestimmung der beiden Formen des C-Vitamins, d. h. der Ascorbinsäure und der Dehydroascorbinsäure an.

Da die Ascorbinsäure in trichloressigsaurer Lösung unbeständig, in metaphosphorsaurer Lösung dagegen beständig ist, soll bei allen C-Vitaminbestimmungen die Enteiweißung mit Hilfe von Metaphosphorsäure erfolgen. Ferner soll die Ascorbinsäurelösung zur Farbstofflösung und nicht umgekehrt die Farbstofflösung zum ascorbinsäurehaltigen Material zugesetzt werden. Die Dauer der Titration soll 1 min nicht übersteigen. Nach den Vorschlägen von A. Fujita und T. Ebihara

[1]) Klin. Wochenschrift **16**, 10 (1937). — [2]) Klin. Wochenschrift **16**, 81 (1937). — [3]) Biochem. Ztschrft. **290**, 172 (1937).

verfährt man bei Benutzung von 2,6-Dichlorphenol-indophenol wie folgt.

Eichnung der Ascorbinsäurelösung. Da die käufliche Ascorbinsäure gewöhnlich die Dehydroform enthält, muß der genaue Titer jodometrisch festgestellt werden. Man löst 0,54 *mg* Ascorbinsäure in 20 *ccm* 2%iger Metaphosphorsäure, fügt 1 *ccm* 25%ige Kaliumjodidlösung und 1 *ccm* 0,01 n-Jodlösung hinzu und titriert nach 3 min mit 0,005 n-Thiosulfatlösung.

Berechnungsbeispiel. Es wurde verbraucht 1,169 *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung. Da 1 Mol. Ascorbinsäure mit 2 Atomen Jod reagiert, entspricht 1 *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung 0,44 *mg* Ascorbinsäure. Folglich entsprechen 0,54 *mg* Ascorbinsäure 1,230 *ccm*. Der Gehalt der verwendeten Substanz war in dem Fall $1{,}169/1{,}230 \cdot 100 = 95\%$.

Zubereitung der Farbstofflösung. Etwa 3 *mg* 2,6-Dichlorphenol-indophenol (je nach Bedarf mehr oder weniger) werden in 150 *ccm* frisch destilliertem Wasser (wenn nötig unter Zusatz einiger Tropfen 0,01 n-Natronlauge) gelöst. Die Lösung wird filtriert und erscheint dann schön blau und klar. Die Lösung muß täglich frisch hergestellt und ihre Konzentration jedesmal bestimmt werden.

Eichung der Farbstofflösung mittels Ascorbinsäure. 20 *ccm* (gegebenenfalls weniger) Farbstofflösung werden mit 1,5 *mg*-%iger (gegebenenfalls auch schwächerer) Ascorbinsäurelösung in 2%iger Metaphosphorsäure titriert. Der Endpunkt ist durch den Umschlag von Rosa nach Farblos angezeigt.

Berechnungsbeispiel. Es wurden verbraucht 6,0 *ccm* Ascorbinsäurelösung, d. h. $1{,}5/100 \cdot 6{,}0 \cdot 0{,}95 = 0{,}0855$ *mg* Ascorbinsäure. Also entsprechen 20 *ccm* Farbstofflösung 0,0855 *mg* Ascorbinsäure.

Bestimmung der Ascorbinsäure-Konzentration der Lösung. Die gleiche Menge Farbstofflösung wie bei der Eichung (vergl. oben) wird mit der zu bestimmenden Ascorbinsäurelösung in 2%iger Metaphosphorsäurelösung titriert. Beispiel der Berechnung: Angenommen es wurden bei dieser Titration 12,35 *ccm* Farbstofflösung verbraucht. Der Ascorbinsäuregehalt der zu bestimmenden Lösung ist dann:

$$0{,}0855/12{,}35 \cdot 100 = 0{,}692 \text{ } mg \text{ in } 100 \text{ } ccm \text{ Lösung.}$$

Die auf diese Weise bestimmten Werte sind für die Ascorbinsäure ziemlich spezifisch.

Nach den weiteren Angaben von A. Fujita und T. Ebihara[1]) kann die Ascorbinsäure mit Hilfe von Methylenblau nur bei Einhaltung folgender Versuchsanordnung richtig bestimmt werden. Zuerst werden in 8%iger Trichloressigsäure einzelne Ascorbinsäurelösungen verschiedener Konzentration hergestellt. Zu je 5 *ccm* dieser Lösungen fügt man der Reihe nach 2 *ccm* einer 50%igen Lösung von Natriumcitrat in 4%iger Natriumbicarbonatlösung; dann gibt man 1 *ccm* 5%iger Natriumthiosulfatlösung hinzu und mischt gut durch. Nun setzt man

[1]) a. a. O.

2 *ccm* einer Methylenblaulösung von 10 *mg*-% zu, mischt gut durch, füllt die Lösung in eine Küvette von 5 *mm* Schichtdicke ein und bestimmt die einzelnen Extinktionen mit dem Pulfrich-Photometer. Als Filter wird benutzt S 66,6. Darauf wird die Küvette belichtet. Zu diesem Zweck bringt man sie in den Bildpunkt des Strahlenganges eines Lichtes, welches von einer Metallfadenlampe kommend durch wassergefüllte Kolben hindurchtritt. Die Farbmessung soll möglichst schnell erfolgen. Als Metallfadenlampe benutzt man eine solche für kinematographische Aufnahmen: 100 Volt, 500 Watt. Zur Kontrolle dienen zwei Flüssigkeiten; die eine enthält anstatt der sauren Ascorbinsäurelösung nur eine 8%ige Trichloressigsäure, die andere ist nur destilliertes Wasser. Nachteile der Methode sind: das Wiederauftreten der Farbe bei der einmal entfärbten Lösung sowie die wechselnde Geschwindigkeit der Entfärbung, je nach der Konzentration der Lösung. Trotz der angeführten Verbesserungen haften der Methode noch viele Fehlerquellen an.

Die quantitative Bestimmung der beiden Formen der Ascorbinsäure läßt sich nach den gleichen japanischen Autoren wie folgt durchführen.

Quantitative Bestimmung der reduzierten Form des C-Vitamins. Prinzip der Methode. Phosphorwolframsäure wird durch Ascorbinsäure reduziert. Die anderen etwa in der Lösung vorhandenen reduzierenden Substanzen werden durch Monojodessigsäure unwirksam gemacht. Die entstandene Blaufärbung wird colorimetrisch gemessen.

Erforderliche Reagenzien. 1) 5%ige Metaphosphorsäurelösung. 5 *g* Metaphosphorsäure (glasig, pro analysi) werden in 100 *ccm* Wasser ohne Erwärmen gelöst. Bei Aufbewahrung im Eisschrank (0—5°) ist die Lösung sehr lange haltbar. Etwa entstandene Trübungen werden abfiltriert. Die Haltbarkeit beträgt mindestens 45 Tage. 2) Phosphatpuffer (p_H 6,2). 8,17 *g* primäres Kaliumphosphat und 6,97 *g* sekundäres Kaliumphosphat werden in Wasser gelöst; man füllt nun auf 100 *ccm* auf. Bei Aufbewahrung im Eisschrank ist die Lösung lange haltbar. 3) m-Monojodessigsäurelösung. 18,6 *g* Monojodessigsäure werden in wenig Wasser gelöst. Nach Beseitigung des etwa ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat wird die Lösung auf 100 *ccm* aufgefüllt. Sie kann für die nachfolgende Bestimmung ohne Bedenken benutzt werden, nicht aber bei der Indophenolmethode, da hier das Thiosulfat störend wirkt. Nicht ganz reine Monojodessigsäure soll aus Wasser umkrystallisiert werden. Im Eisschrank aufbewahrt, ist die Lösung lange haltbar. Vor dem Gebrauch muß die Lösung mit Stärke auf Abwesenheit von freiem Jod geprüft werden. 4) Folin-Reagens (Phosphor-18-Wolframsäure). Herstellung des Reagenses. 17,7 *g* krystallwasserfrei getrocknetes Natriumwolframat werden mit 6,5 *ccm* 85%iger Orthophosphorsäure und 30 *ccm* destilliertem Wasser zusammengebracht, 1 Stde. lang unter Rückflußkühlung erhitzt, abgekühlt und mit Brom bis zur deutlichen Bromfarbe versetzt; das überschüssige Brom wird durch Erhitzen entfernt. Die

abgekühlte Lösung wird auf 100 *ccm* mit Wasser aufgefüllt. Die so gewonnene Flüssigkeit ist leicht gelblich-grün und durchsichtig.

Ausführung der Bestimmung. Ein Teil des zu untersuchenden Gewebes und 4 Teile der Lösung 1 (s. oben) werden unter Zusatz von Seesand im Mörser verrieben, mit 5 Teilen destilliertem Wasser verdünnt und 5—10 min stehen gelassen. Nun wird 15—20 min lang scharf zentrifugiert und die überstehende klare Flüssigkeit abfiltriert. Tierisches Gewebe, hauptsächlich Leber, gibt manchmal ein trübes Filtrat, das aber ohne Bedenken verwertet werden kann. Bei vitaminarmen Organen wird bloß ein 5fach verdünntes Filtrat hergestellt. 4 *ccm* des Filtrates und 2 *ccm* der Lösung 2, sowie 1 *ccm* der Lösung 3 erwärmt man im Wasserbad während 5 min auf 40^0. Man setzt 1 *ccm* der Lösung 1 zu, mischt gut durch und erwärmt weitere 10 min im Wasserbad. Die erhaltene blaue Lösung wird unter fließendem Wasser mindestens 10 min lang gekühlt. Ein etwa entstehender weißer Niederschlag wird abzentrifugiert und die klare Flüssigkeit in einer 5 *mm*-Küvette unter Benutzung des Filters S 72 im Pulfrichschen Photometer untersucht. Als Kontrolle dient destilliertes Wasser. Der zu bestimmende Ascorbinsäuregehalt (x *mg* je 100 *g* Substanz) wird nach folgender Formel berechnet: $x = 8{,}13 \cdot (E - E_0) \cdot v$, in der E die Extinktion des Hauptversuches, E_0 die des Blindversuches, v die Verdünnung bedeutet. Die Methode gestattet die Bestimmung einer Ascorbinsäuremenge bis zu 0,03 *mg*-% herab. An Stelle des Pulfrichschen Photometers kann auch ein Colorimeter benutzt werden. Zu dunkel gefärbte Lösungen können mit destilliertem Wasser verdünnt werden. Da die erhaltene blaue Farbe sehr beständig ist, kann die Photometrie bezw. Colorimetrie auch mehrere Stunden nach Ausführung der Reaktion erfolgen.

Quantitative Bestimmung der reduzierten und oxydierten Ascorbinsäure (C-Vitamin). Außer den oben angegebenen Reagenzien[1]) sind folgende Lösungen erforderlich: 1) n-Salzsäure. 2) Mercuriacetatlösung. 20 *g* Mercuriacetat pro analysi werden in Wasser gelöst; nun wird auf 100 *ccm* aufgefüllt. Nach vollkommener Hydrolyse (am nächsten Tag) wird die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen. Sie ist lange haltbar. 3) Natriumacetatlösung. 50 *g* Natriumacetat pro analysi (mit 3 Molekülen Krystallwasser) werden in Wasser gelöst; nun wird auf 100 *ccm* aufgefüllt. 4) Bleiacetatlösung. 20,35 *g* Bleiacetat pro analysi (mit 3 Molekülen Krystallwasser) werden in Wasser gelöst; nun wird auf 100 *ccm* aufgefüllt. 5) Phosphatpufferlösung (p_H-Wert 1,43). Man löst 13,62 *g* Monokaliumphosphat in Wasser, mischt mit 7,6 *ccm* 85%iger Phosphorsäure und füllt mit Wasser auf 100 *ccm* auf. Die Lösungen 3, 4 und 5 sind ebenfalls lange haltbar. 6) Schwefelwasserstoff. Derselbe muß mit verdünnter Salzsäure (1:3) und mit Wasser gewaschen werden.

Ausführung der Bestimmung. 1 Teil des zu untersuchenden Gewebes wird mit 5 Teilen n-Salzsäure, 3,5 Teilen der Lösung 2 und Seesand im Mörser verrieben. Dann werden 4 Teile der Lösung 3,

[1]) Vergl. die oben erwähnten, für die Bestimmung der reduzierten Ascorbinsäure notwendigen Reagenzien.

sowie 0,5 Teile der Lösung 4 zugesetzt; es wird durchgemischt und nach kurzem Stehen zentrifugiert. Zeitdauer des Zentrifugierens 15—20 min bei 3500 Umdrehungen/min. Die überstehende Flüssigkeit wird filtriert. In eine bestimmte Menge dieses Filtrates wird während 1 Stde. Schwefelwasserstoff eingeleitet und das verschlossene Gefäß über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird die Flüssigkeit in ein Reagensglas filtriert, die Höhe der Flüssigkeitsschicht markiert und das Reagensglas unter öfterem Schütteln evakuiert. Es empfiehlt sich, 10 min lang mit der Wasserstrahlpumpe, dann 10 min lang mit der Gaede-Pumpe zu evakuieren. Das verdampfte Wasser wird bis zur Marke ersetzt. Zu 4 *ccm* der so gewonnenen Flüssigkeit werden 2 *ccm* Phosphatpuffer (p_H-Wert 1,4) und 1 *ccm* Monojodessigsäurelösung zugesetzt. Nach guter Durchmischung wird die Lösung für 5 min in ein Wasserbad von 40° gebracht. Dann wird 1 *ccm* Folinreagens zugefügt, die Mischung weitere 10 min auf 40° erwärmt, darauf 10 min lang unter fließendem Wasser abgekühlt und photometriert. Bei der Berechnung wird die oben angegebene Formel verwendet.

Die Methode liefert nur dann richtige Resultate, wenn die Flüssigkeit vollkommen schwefelfrei ist. Die Nitroprussidreaktion muß negativ sein.

Ist das Schwefelwasserstoff-Filtrat nicht ganz klar, dann empfiehlt es sich, noch 1—2 Tropfen der Lösung 4 zuzusetzen und die Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu wiederholen. Bei pflanzlichen Geweben kommt es gelegentlich vor, daß das Filtrat wegen der Viscosität der Lösung nicht ganz klar wird. In solchen Fällen wird entweder mit Wasser verdünnt oder Methylalkohol zugesetzt.

Bekannte zugesetzte Mengen von Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure wurden unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen quantitativ wiedergefunden.

Ein nicht unerheblicher Nachteil der Anwendung des 2,6-Dichlorphenol-indophenols beruht darauf, daß dieser Indikator außer mit Ascorbinsäure auch mit vielen anderen reduzierenden Substanzen des Harnes und des Blutes reagiert. Als solche reduzierende Stoffe kommen Cystein, Ergothionein, Glutathion, Thiosulfat u. a. in Betracht. Eine zuverlässige Ermittlung des Ascorbinsäuregehaltes ist daher erst nach Entfernung dieser störenden Begleitstoffe möglich. Man verwendet dazu am besten Quecksilberacetat und verfährt nach Marie van Eekelen, A. Emmerie und L. K. Wolff[1]) wie folgt:

Ascorbinsäurebestimmung im Harn. In einem Zentrifugenglas von etwa 40 *ccm* Inhalt werden zu 10 *ccm* frisch gelassenen Harnes 20 *ccm* 20%ige Quecksilberacetatlösung zugefügt; das Gemisch wird gut umgerührt und sofort 2 min lang zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird etwa 3 min lang mit Schwefelwasserstoff behandelt. Darauf wird filtriert, in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Gefäß über Nacht im Dunkeln aufbewahrt. Am nächsten Tag wird der Schwefelwasserstoff mit Hilfe

[1]) Ztschrft. f. Vitaminforsch. 6, 150 (1937).

eines sauerstoffreien Stickstoff- oder Kohlensäurestromes vertrieben. Dann werden 5 *ccm* des Filtrates in ein kleines Porzellanschälchen gebracht, mit 1 *ccm* 10%iger Trichloressigsäurelösung versetzt und darauf mit der 2,6-Dichlorindophenollösung (100 *mg* Farbstoff auf 100 *ccm* Wasser + eine Messerspitze Natriumcarbonat) titriert. 10,6 *ccm* Indikatorlösung entsprechen 1 *mg* Ascorbinsäure.

Ascorbinsäurebestimmung im Blut. Die Analyse erfordert etwa 25 *ccm* Blut, die mit 25 *mg* Kaliumoxalat versetzt werden. Wenn möglich, soll die Enteiweißung in einem großen Zentrifugenglas von etwa 200 *ccm* durchgeführt werden. 20 *ccm* Blut werden mit 20 *ccm* 10%iger Trichloressigsäurelösung versetzt: die Mischung wird durchgemischt und mit 10 *ccm* 20%iger Quecksilberacetatlösung gut verrührt. Der Überschuß von Trichloressigsäure wird mit Calciumcarbonat beseitigt; die Lösung soll eine lackmussaure, aber kongonegative Reaktion haben. Man zentrifugiert; dann wird die überstehende Flüssigkeit schnell abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der weitere Gang der Analyse ist wie oben beschrieben. Nähere wichtige Einzelheiten sind im Original nachzusehen.

Nach der soeben beschriebenen Methode von Marie van Eekelen, A. Emmerie und L. K. Wolff erfordert eine einzelne Ascorbinsäurebestimmung im Blut 20 *ccm* Blut. So große Blutmengen sind nicht immer erhältlich; ganz besonders schwer wird es fallen, die erforderlichen 20 *ccm* von einem Kinde zu bekommen. Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet daher die Methode von A. Elmby und T. K. With[1]), welche mit 0,1—0,2 *ccm* Blut arbeiten.

Ausführung der Mikrobestimmung der Ascorbinsäure im Blut. Aus dem Ohr oder Finger entnimmt man mit einem graduierten Röhrchen (Abbildung s. Original) 0,1—0,2 *ccm* Blut. Sodann wird das Röhrchen mit einem breiten Gummiband geschlossen, nachdem man das eine Ende in einen durchbohrten Gummipfropf gesteckt hat, der sich dicht an die Metallhülse der Zentrifuge anschließt. Nun balanciert man die Zentrifugenhülsen aus, wartet, bis das Blut koaguliert und zentrifugiert 2 min scharf (3000—4000 Umdrehungen/min). Am senkrecht gehaltenen Röhrchen wird die Serumoberfläche abgelesen, vom einen Ende des Röhrchens das Gummiband vorsichtig weggenommen und mit einer eigens dazu konstruierten Pipette (s. Original) möglichst viel Serum, ohne Blutkörperchen mitzureißen, abgehoben. Dann schließt man das Röhrchen mit dem Gummiband und zentrifugiert nochmals 1 min, worauf die Serumoberfläche wiederum abgelesen wird. Der Unterschied zwischen den beiden Ablesungen ergibt die mit der Pipette aufgesaugte Serummenge. Die in der Pipette aufgesaugte Serummenge wird mit 0,9%iger Kochsalzlösung etwa 1:10 verdünnt, indem man das Serum aus der Pipette mit einem Stempel in ein Glas hineinpreßt, in welchem sich die gewünschte Kochsalzmenge befindet, wonach die Pipette 3mal mit der Flüssigkeit gespült wird. Dieser Lösung setzt man 0,05 *ccm* (2 Tropfen) 40%ige Trichloressigsäure hinzu und zentri-

[1]) Klin. Wochenschrift **16**, 746 (1937).

fugiert nochmals. Dem Zentrifugat setzt man im Verhältnis 6:4 eine Pufferlösung (Kaliumchlorid 10 *g*, Dinatriumphosphat 6 *g* auf 100 *ccm* Wasser) zu und titriert die Mischung mit Methylenblau nach der Methode von H. Lund und H. Lieck[1]) unter Verwendung einer speziellen Pipette (s. Original). Die zur Titration verwendete Methylenblaulösung wird mit bekannten Ascorbinsäurelösungen eingestellt. Aus der Zahl der verbrauchten Tropfen und der Stärke der Methylenblaulösung wird der Ascorbinsäuregehalt der untersuchten Serummenge und daraus der Milligrammprozentgehalt des Serums berechnet. Man benutzt am besten eine solche Methylenblaulösung, daß 1 *ccm* einer 1 *mg*-%igen Ascorbinsäurelösung (0,01 *mg* = 10 γ Ascorbinsäure enthaltend) 0,7—1,0 *ccm* Methylenblaulösung entspricht.

Die Titrierung soll bei vollem Tageslicht ausgeführt werden. Ferner müssen die Farben bei direktem Licht und weißem Papier als Hintergrund betrachtet werden. Bei der Beurteilung der feinen Abstufungen muß man zum Vergleich ein entsprechendes Glas mit Wasser haben.

Die Pufferlösung muß jede Woche frisch hergestellt werden.

Bestimmung des C-Vitamins. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird auf einen p_H-Wert von etwa 6,0 gepuffert (nicht unter 5,5), ihr Reduktionswert bestimmt und dazu etwa die doppelte Menge Fermentextrakt zugesetzt. Die Mischung bleibt 1—2 Stdn. im Brutschrank bei 37° stehen. Darauf wird erneut der Reduktionswert ermittelt. Die Differenz beider Reduktionswerte ergibt den Gehalt an Vitamin C. Die Kontrolle wird so ausgeführt, daß man einer Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit vor dem Fermentzusatz eine kleine, genau bestimmte Menge C-Vitamin zusetzt. Nach der Fermenteinwirkung soll sowohl im Versuchs- als auch im Kontrollröhrchen eine gleich hohe Restreduktion gefunden werden.

Nach den Angaben von Neuweiler[2]) und neuerdings von S. W. Johnson und S. S. Zilva[3]) ist das betreffende Ferment nicht nur in der Kürbisfrucht, sondern in zahlreichen Früchten und Gemüsen enthalten.

Bei der Ascorbinsäurebestimmung im Harn mit Hilfe von Methylenblau macht sich die gelbliche Farbe des Harns störend bemerkbar. R. Ammon[4]) empfiehlt daher, der Kontroll-Lösung so lange Bromthymolblaulösung zuzusetzen, bis die Farbe derjenigen der Harnprobe entspricht.

H. Lund und H. Lieck[5]) legen besonderen Wert auf die Durchführung der Belichtung des Gemisches „Methylenblau-Ascorbinsäure" und machen darüber folgende Angaben. Die methylenblauhaltige Ascorbinsäurelösung darf nicht, wie das sonst üblich ist, der unmittelbaren Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden. Vielmehr befindet sich die Lichtquelle in einer relativ einfach gebauten Kammer, deren Abbildung im Original nachzusehen ist. Die Belichtungsanordnung

[1]) Klin. Wochenschrift **16**, 555 (1937); Skand. Arch. f. Physiol. **74**, 255 (1936). — [2]) Klin. Wochenschrift **15**, 856 (1936). — [3]) Biochemical Journ. **31**, 438 (1937). — [4]) Vergl. darüber K. Hinsberg, Medizinisch-chemische Bestimmungsmethode, II, S. 135 (1936). — [5]) Klin. Wochenschrift **16**, 555 (1937).

besteht aus einer Metallkappe, die eine elektrische Birne von 100 Watt halb umschließt. Unmittelbar über der Birne liegt eine dicke Asbestplatte, auf der eine Petrischale halb gefüllt mit kaltem Wasser steht. In der Mitte der Asbestplatte ist ein runder Ausschnitt — etwa 3 *cm* im Durchmesser — durch den die Spitze der Birne fast die Unterfläche der Petrischale erreicht. Titriert wird in einem kleinen, cylindrischen, flachbodigen Präparatglas (etwa 2×4 *cm*). Wenn dieses Glas genau in die Mitte der Petrischale gestellt wird, dann ist der Abstand bis zur Mitte der Lichtquelle etwa ½ *cm*.

Das Licht passiert zwei Glasschichten und eine dünne Wasserschicht. Dies hat nichts zu sagen, denn bei dieser Reaktion wirken nur die roten und gelben Lichtstrahlen, und gerade dieser Teil des Spektrums wird weder von Glas, noch von Wasser absorbiert. Der Apparat wird an einem Stativ so montiert, daß die Petrischale in Augenhöhe zu stehen kommt. Um die Lichtwirkung zu erhöhen, bringt man hinter der Petrischale einen weißen Schirm an. Die Titration wird mit wasserklarem, deproteinisiertem Serum angestellt. Das Serum wird wie folgt vom Protein befreit: Zu 5 Teilen Blutserum setzt man 1 Teil 40%ige Trichloressigsäure zu, mischt gut durch und zentrifugiert. Zu 0,6 *ccm* der überstehenden klaren Flüssigkeit gibt man 0,4 *ccm* einer Pufferlösung hinzu (Dinatriumphosphat 18 *g*, Kaliumchlorid 30 *g*, Aq. dest. 300 *ccm*). Der p_H-Wert ist etwa 2—3.

Man füllt die Petrischale mit destilliertem Wasser, setzt aus einer Bürette 1—2 Tropfen Methylenblaulösung zu und belichtet. Sobald die Lösung vollständig entfärbt ist, setzt man wieder Methylenblau zu und belichtet abermals. Diese Manipulation wird so lange wiederholt, bis innerhalb von 30 Sek. keine vollständige Entfärbung mehr eintritt. Die Petrischale muß deshalb vor jeder Titration mit kaltem Wasser gefüllt werden, weil selbst eine schwache Erwärmung die Reaktion stört. Die Ascorbinsäuremenge wird aus der Menge der zugesetzten Methylenblaulösung berechnet. 0,1 *ccm* der verbrauchten Lösung entspricht 0,002 *mg* As-corbinsäure. I. Abelin.

Bestimmung von Schwermetallen in der Netzhaut und der Aderhaut. E. Baroni[1]) hat mittels spezifischer Mikroreaktionen die Netzhaut (Retina) und die Chorioidea (Aderhaut) auf ihren Gehalt an Schwermetallen (Kupfer, Zink) untersucht, da diese in biologischen Systemen öfters eine besondere Rolle spielen. Es gelang ihm sowohl in der Netzhaut als auch in der Aderhaut Spuren von Kupfer nachzuweisen, ohne daß er über das mengenmäßige Verhältnis in beiden Proben nähere Angaben hätte machen können. Zink ließ sich in Netzhäuten nicht identifizieren. Die Prüfung auf Kupfer wurde nach der von W. Geilmann und K. Brünger[2]) angegebenen Methode mittels Benzoinoxim vorgenommen; der Zinknachweis geschah mittels Dithizons nach Hellmut Fischer[3]). W. Fischbach.

[1]) Monatsh. f. Chem. **67**, 129 (1936). — [2]) Glastechn. Ber. **7**, 328 (1929). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 1025 (1929); Mikrochemie **8**, 319 (1930); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934).

Bestimmung kleinster Mengen Kupfer und Mangan in Geweben.

Von

Dr. Werner Hiltner.

Aus dem organisch-analytischen Laboratorium der IG-Farbenindustrie, Werk Leverkusen.

[Eingegangen am 27. Juli 1937.]

Kupfer und Mangan wirken als Kautschukgifte und setzen schon in kleinsten Mengen die Haltbarkeit gummierter Gewebe wesentlich herab. Ihre Bestimmung ist daher sowohl in Geweben, die gummiert werden sollen, als auch in fertig gummierten Geweben von größter Bedeutung.

Obwohl über die zulässigen Grenzwerte an Kupfer und Mangan noch keine einheitliche Auffassung herrscht, so ist doch sicher, daß es sich um Beträge handelt, die in der Größenordnung von tausendstel Prozenten liegen. Analytisch bedeutet dies — wenn man aus Zweckmäßigkeitsgründen mit der Einwage nicht über 10 *g* hinausgehen will — die sichere Erfassung von 0,1 *mg* Kupfer oder Mangan mit zugleich möglichst weitgehender relativer Genauigkeit. Dieser Umstand ist daher bei der Festlegung einer geeigneten Analysen-Methode auch entsprechend zu berücksichtigen.

a) Die Bestimmung des Kupfers.

Für die Bestimmung solcher kleinsten Mengen Kupfer sind colorimetrische Verfahren und die Mikroelektrolyse nach F. Pregl geeignet. Von den colorimetrischen Verfahren scheiden die Bestimmungen als Kupfer-Ammoniak-Verbindung und als Kupferferrocyanid von vornherein aus, da ihre Genauigkeit den gesteigerten Ansprüchen nicht genügt. Besser geeignet ist die colorimetrische Bestimmung des Kupfers mit Pyridin-Rhodan nach G. Spacu[1]). Durch Zusatz von Ammoniumrhodanidlösung und Pyridin bildet sich eine grün gefärbte Pyridin-Rhodan-Komplexverbindung, die mit Chloroform ausgeschüttelt und in der Chloroformlösung colorimetriert wird. Störend wirkt hierbei jedoch Eisen wegen der Rotfärbung mit Rhodanid; das Kupfer muß daher zuvor von dem Eisen getrennt werden. Bei nicht zu großen Eisen-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **64**, 330 (1924); siehe auch J. Golse, Bull. soc. chim. de France [4] **49**, 84 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 449 (1932).

mengen gelingt häufig auch ein Ausbleichen der Eisen-Rhodanfärbung, wenn man die Lösung im Sonnenlicht einige Zeit stehen läßt.

Besonders bewährt hat sich die colorimetrische Bestimmung des Kupfers mit diäthyldithiocarbaminsaurem Natrium[1]). Dieses gibt mit Kupfer ein gelb gefärbtes Kupfersalz, das mit Tetrachlorkohlenstoff aus der wäßrigen Lösung ausgeschüttelt und dann gegen eine in gleicher Weise hergestellte Standardlösung colorimetriert werden kann. Störende Begleitmetalle, besonders Eisen, können durch Zusatz von Citronensäure in ihrer Wirkung aufgehoben werden. 0,5 γ Cu in 1 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff ergeben eine noch deutlich sichtbare Gelbfärbung, so daß diese Methode eine der empfindlichsten für die Bestimmung des Kupfers darstellt.

Die Mikroelektrolyse nach F. Pregl[2]) erreicht nicht die Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmung mit diäthyldithiocarbaminsaurem Natrium, liefert aber ausgezeichnete Ergebnisse, wenn man einige Vorsichtsmaßnahmen beachtet. Bei der Nachprüfung der Kupferbestimmung durch Mikroelektrolyse ergab sich nämlich, daß zunächst nicht das gesamte in der Lösung vorhandene Kupfer auf der Elektrode ausgewogen wurde. So wurden colorimetrisch in der elektrolysierten Lösung noch an Kupfer gefunden:

1. 0,056 *mg* = 2,5% der Gesamtmenge Cu
2. 0,054 „ = 2,5% „ „ „
3. 0,017 „ = 90,0% „ „ „
4. 0,018 „ = 90,0% „ „ „
5. 0,037 „ = 7,5% „ „ „
6. 0,036 „ = 14,5% „ „ „

Der dadurch bedingte Fehler ist bei Vorhandensein verhältnismäßig großer Mengen Kupfer (siehe die Versuche 1 und 2) selbstverständlich gering, ergibt aber bei kleinsten Mengen Kupfer völlig entstellte Resultate (Versuche 3 und 4). Um weiterhin festzustellen, welches die Ursache für die nicht restlose Erfassung des Kupfers bei der Elektrolyse ist, wurden Restelektrolyt und Waschwasser getrennt auf Kupfer geprüft. Dabei wurden gefunden:

1. 0,008 *mg* Cu im Restelektrolyten
   0,006 „ „ „ Waschwasser
2. 0,012 *mg* Cu im Restelektrolyten
   0,013 „ „ „ Waschwasser

Es war also an beiden Stellen noch Kupfer vorhanden. Das Vorhandensein von Kupfer im Restelektrolyten war bedingt durch Stick-

[1]) Th. Callan und J. A. R. Henderson, Analyst **54**, 650 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930). L. A. Haddock und N. Evers, Analyst **57**, 495 (1932); vergl. diese Ztschrft. **97**, 47 (1934). — [2]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 175 (1935).

oxyde, die bei den gewählten Arbeitsbedingungen in der zu elektrolysierenden Lösung noch zugegen waren. Durch vorhergehendes Auskochen der Lösung konnte diese Fehlerquelle beseitigt werden. Bei der danach durchgeführten Kupferelektrolyse konnte im Restelektrolyten kein Kupfer mehr mit diäthyldithiocarbaminsaurem Natrium nachgewiesen werden, so daß sicher weniger als 0,001 *mg* Cu vorhanden war. Für das Inlösunggehen von Kupfer beim Waschen der Elektrode konnte maßgebend sein, daß die sich auflösende Kupfermenge (mitbedingt durch den Luftsauerstoff) infolge der geringen Leitfähigkeit des destillierten Wassers nicht sofort wieder elektrolytisch niedergeschlagen wurde. Daher wurde die Elektrode zunächst mit verdünnter Schwefelsäure (20 *ccm* destilliertes Wasser + 4 bis 5 Tropfen konz. Schwefelsäure) und danach mit Alkohol gewaschen. Dadurch konnte die in Lösung gegangene Menge Kupfer auch weiter verringert werden. Es waren nunmehr im Waschwasser vorhanden:

1. 0,002 *mg* Cu
2. 0,004 „ „
3. 0,003 „ „ .

Rechnet man demgemäß mit 0,005 *mg* Cu, die bei der Elektrolyse nicht mehr sicher erfaßt werden, so sind dies bei einer Einwage von 10 *g* insgesamt 0,00005% Cu. Daraus ergibt sich als Schlußfolgerung:

1. Ist die vorhandene Kupfermenge so groß, daß ihre Bestimmung durch Elektrolyse allein mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden kann (Wägefehler!), so spielt die in Lösung gebliebene Kupfermenge von 0,005 *mg* überhaupt keine Rolle.

2. Reicht die Wägegenauigkeit nicht aus, ist aber die vorhandene Kupfermenge so groß, daß der Betrag von 0,005 *mg* Cu dabei das Resultat nicht allzusehr beeinträchtigt, so kann das Kupfer von der Elektrode wieder gelöst und dann colorimetrisch bestimmt werden.

3. Liegt jedoch die vorhandene Kupfermenge in einer Größenordnung, bei der 0,005 *mg* Cu bereits einen wesentlichen Fehler verursachen können, so genügt es nicht, das auf der Elektrode niedergeschlagene Kupfer zu lösen und colorimetrisch zu bestimmen, sondern diese Lösung muß zusammen mit der Restelektrolytlösung und der Waschflüssigkeit (verdünnte Schwefelsäure) — gegebenenfalls mit letzterer allein — auf Kupfer untersucht werden.

Für die Bestimmung kleinster Mengen Kupfer stehen damit zwei bewährte Verfahren zur Verfügung: Die Mikroelektrolyse und die colorimetrische Bestimmung mit diäthyldithiocarbaminsaurem Natrium.

b) Die Bestimmung des Mangans.

Eine geeignete colorimetrische Bestimmungsform kleinster Mengen Mangan ist die als Permanganat. Es ist also notwendig, das Mangan

dabei bis zu dieser Wertigkeitsstufe zu oxydieren. Hierfür ist vielfach als Oxydationsmittel das Bleidioxyd verwendet worden. Es ist aber längst bekannt, daß die Zuverlässigkeit dieser Methode von sehr vielen Faktoren abhängig ist, und daß daher häufig zu niedrige Manganwerte gefunden werden. Man ist daher z. B. in der Stahlindustrie schon seit längerer Zeit von dieser Methode abgegangen und verwendet dafür als Oxydationsmittel das Ammoniumpersulfat, das bei Gegenwart von Silber-Ionen in der Wärme Mangan quantitativ zu Permanganat oxydiert. Eine gelegentlich zu beobachtende Erscheinung nach der Oxydation mit Persulfat ist, daß die Lösungen verblassen oder sich auch verfärben. Der Grund für diese Erscheinung dürfte wie bei der Stahlanalyse[1]) darin zu suchen sein, daß in der Lösung noch reduzierende Bestandteile als Verunreinigungen vorhanden sind, die allmählich mit dem Permanganat reagieren. Man erhält aber beständige Permanganatlösungen, wenn man die Oxydation mit einem größeren Überschuß an Persulfat vornimmt, so lange kocht, bis die Sauerstoffentwicklung beendet ist, dann etwas abkühlen läßt, nochmals Persulfat hinzugibt und nun wieder erwärmt.

Die colorimetrische Bestimmung des Mangans als Permanganat wird gestört durch die Gegenwart von Eisen und Chrom, mit deren Vorhandensein in Geweben zu rechnen ist. Der störende Einfluß des Eisens kann durch Zusatz einiger Tropfen Phosphorsäure leicht ausgeschaltet werden. Ist Chrom zugegen, so kann infolge der Oxydation zu Chromat die Permanganatfärbung verfälscht oder bei größeren Mengen Chrom vollständig überdeckt werden. Hier ist eine Trennung des Chroms von Mangan notwendig, die aber verhältnismäßig einfach durchgeführt werden kann. Das Mangan wird in der Wärme mit Perhydrol in ammoniakalischer Lösung zu Mangandioxyd oxydiert und als solches ausgefällt. Da die geringen Mengen Mangan sich nur schwer abscheiden und leicht mit durch das Filter gehen, nimmt man die Fällung in Gegenwart von etwas Eisen vor, wobei das ausfallende Eisenhydroxyd das Mangandioxyd adsorbiert. Ein besonderer Zusatz an Eisen ist bei der Manganbestimmung in Geweben dabei nur selten nötig, da die Stoffproben zumeist selbst genügend eisenhaltig sind. Das Chrom wird in alkalischer Lösung von Perhydrol zu Chromat oxydiert und ist nach dem Filtrieren im Filtrat enthalten. Ausgewaschen wird mit heißem Wasser. Der manganhaltige Niederschlag wird in etwas heißer, verdünnter Salpetersäure gelöst, das Filter mit heißem Wasser nachgewaschen und das Mangan im Filtrat nach Zusatz von Phosphorsäure und Oxydation mit Persulfat-Silbernitrat als Permanganat wiederum colorimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse einiger Manganbestimmungen nach dieser Methode sind nachstehend wiedergegeben.

[1]) W. Hiltner und C. Marwan, diese Ztschrft. **91**, 404 (1933).

mg Cu	
gefunden:	enthalten:
0,05	0,05
0,05	0,05
0,1	0,1
0,1	0,1

Die Empfindlichkeitsgrenze für die colorimetrische Bestimmung des Mangans als Permanganat liegt bei einem Volumen von etwa 50 *ccm* bei 10—20 γ. Damit ist auch für die Bestimmung des Mangans eine zuverlässige Methode von ausreichender Genauigkeit gegeben.

c) Der Aufschluß.

Eine restlose Erfassung solcher kleinsten Mengen Kupfer und Mangan setzt natürlich ein Aufschlußverfahren voraus, bei dem die beiden Metalle auch quantitativ in Lösung gebracht werden.

Für die Ermittlung von Kupfer und Mangan wurde nach der bisher dafür allgemein üblichen Methode das Gewebe verascht und die Bestimmung der beiden Metalle im Aschenrückstand durchgeführt. Diese Methode ist in ihrer Ausführungsform im Laufe der Zeit verschiedentlich abgeändert worden. Diese Abänderungen bezogen sich einerseits auf die Art des Veraschens, um durch eine geeignete Arbeitsweise vollständige Veraschung bis zur Flugasche zu erreichen, andererseits auf die Weiterbehandlung des Ascherückstandes entweder mit Salpeter-Schwefelsäure oder mit Chlorat-Salzsäure. Die Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden erzielten Ergebnisse war nicht immer zufriedenstellend. Dabei ist zu berücksichtigen, daß einmal Kupfer bei Gegenwart von Chlor beim Glühen sich teilweise verflüchtigen kann, und daß zum andern das restlose Herauslösen der Metalle aus der geglühten Asche Schwierigkeiten bereitet, wenn z. B. bei Gegenwart von Kieselsäure schwer aufschließbare Silicate entstehen. Die Bestimmungsmethode wurde daher weiter verbessert und auch auf Grund von Untersuchungen der chemischen Laboratorien der Harburger Gummifabrik „Phoenix" A. G. und der Continental-Gummiwerke A. G., Hannover von der Logufa (Vereinigung Deutscher Lohngummierungsfabriken) in neuer Fassung herausgebracht[1]). Das Wesentliche dieser Neufassung ist die Art des Aufschlusses, wobei ungummierte und gummierte Gewebe unterschiedlich behandelt werden. Ungummierte Gewebe werden zunächst mit Salpetersäure übergossen. Nach gleichmäßiger Durchfeuchtung wird etwas konz. Salpetersäure hinzugegeben und das Ganze auf dem Dampfbad zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in einen Porzellan-

[1]) Nach einer Mitteilung der „Logufa", Berlin.

tiegel übergeführt und darin verascht. Der Aschenrückstand wird dann für die Bestimmung des Kupfers mit Salzsäure-Chlorat, für die Bestimmung des Mangans mit Salpetersäure weiterbehandelt. Diese Methode unterscheidet sich von den bisherigen nur in der Vorbehandlung der Gewebe mit verdünnter Salpetersäure. Dies kann für die eigentliche Veraschung von Belang sein, da diese nach der Behandlung mit Salpetersäure leichter und schneller vonstatten geht; sie schließt aber bei dem Veraschen der Substanz durch Glühen die Möglichkeit zur Bildung von schwerlöslichem Kupfersilicat nicht aus. Außerdem ist die nachteilige Behandlung des Ascherückstandes mit Chlorat-Salzsäure beibehalten worden. Wie vergleichende Versuche zeigten, ergibt diese Methode keine höheren Werte, als sie bei gewöhnlicher Veraschung im Tiegel mit Schwefelsäure-Salpetersäure gefunden werden.

	% Cu
aus Sulfatasche:	„Logufa"-Aufschluß:
0,0005	0,0004
0,00023	0,00030
0,0152	0,0160
0,0240	0,0236
0,0571	0,0571
0,0575	0,0565

Bedeutend schwieriger gestaltet sich die Erfassung des gesamten Kupfers und Mangans in gummierten Geweben wegen ihres hohen Gehaltes an mineralischen Bestandteilen (Füllstoffen). Nach der Logufa-Vorschrift wird zunächst verascht und die Asche dann durch Schmelzen mit einem Soda-Pottasche-Gemisch aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit heißem Wasser aufgenommen, der nicht lösliche Anteil auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure bezw. Salpetersäure wird in den erhaltenen Lösungen das Kupfer bezw. Mangan bestimmt. Durch diesen Aufschluß werden wesentlich größere Mengen Kupfer gefunden als durch einfache Veraschung im Tiegel mit Schwefelsäure-Salpetersäure.

	% Cu
aus Sulfatasche:	Soda-Pottasche-Schmelze:
0,00018	0,00025
0,00020	0,00020
0,00070	0,00100
0,00150	0,00220

Hingegen waren die nach der Logufa-Methode gefundenen Manganwerte außerordentlich viel niedriger als die nach einfacher Veraschung im Tiegel (Sulfatasche).

% Mn	
aus Sulfatasche:	Soda-Pottasche-Schmelze:
0,0012	0,0005
0,0006	0,00025
0,0008	0,0004
0,0010	0,00065
0,0007	0,00035
0,0160	0,00375

Die Reproduzierbarkeit der Werte war im allgemeinen so schlecht, daß die Brauchbarkeit beider Methoden verneint werden muß. Es soll zwar nicht bestritten werden, daß durch die Soda-Pottasche-Schmelze ein glatter Aufschluß in manchen Fällen möglich ist und das vorhandene Kupfer und Mangan auch restlos in Lösung gebracht werden können. Es bleibt jedoch häufig noch ein beträchtlicher Teil der Asche unaufgeschlossen, da die gegebenenfalls vorhandenen geglühten und gesinterten Oxyde nur sehr schwer angegriffen werden. In weiteren Fällen besteht die Gefahr, daß ein Teil der zu bestimmenden Kautschukgifte Kupfer und Mangan eingeschlossen bleibt und der Bestimmung entgeht.

Diese Gefahr besteht nicht, wenn man sowohl bei gummierten als auch bei ungummierten Geweben den im folgenden beschriebenen nassen Aufschluß zur Zerstörung der organischen Substanz[1]) wählt. Da bei dieser Methode die Asche niemals geglüht wird, findet ein Zusammensintern nicht statt, womit auch die Gefahr, daß Kupfer und Mangan eingeschlossen werden, beseitigt ist. Dieser Aufschluß wird folgendermaßen durchgeführt:

10 *g* der Stoffprobe werden in einem Schliff-Rundkolben (500 *ccm*, Jena) mit 20 *ccm* konz. Schwefelsäure übergossen. Dann wird ein Aufsatzrohr mit Schliff von etwa 4 *cm* ∅ und 35 *cm* Länge, das seitlich einen eingeschmolzenen Tropftrichter trägt, aufgesetzt, der Kolben zunächst vorsichtig, dann stärker erhitzt und aus dem Tropftrichter Salpetersäure (D 1,4) so lange in kleinen Anteilen zugegeben, wie sie noch verbraucht wird. Ist der Aufschluß soweit erfolgt, daß keine organische Substanz mehr sichtbar ist, so dampft man bis fast zur Trockne ein, was durch Einblasen von Luft in den Kolben beschleunigt werden kann. Die eingeblasene Luft wird durch ein Wattefilter von mitgerissenen Staubteilchen befreit. Dann läßt man abkühlen, gibt nochmals 10 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu, erhitzt wiederum unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure und dampft nochmals bis fast zur Trockne ein. Der Rückstand im Kolben, der jetzt rein weiß aussehen soll, wird mit heißem Wasser ver-

[1]) Dieses Verfahren hat sich zum Zerstören organischer Substanzen ganz allgemein im Untersuchungs-Laboratorium des IG-Werkes Ludwigshafen seit Jahren bestens bewährt.

setzt, einige Zeit warm stehen gelassen und dann filtriert. Ausgewaschen wird mit heißem Wasser. Das Filtrat enthält jetzt sämtliches Kupfer und Mangan. Um beim Aufschluß und beim Abblasen der Säure von Schwefelsäuredämpfen nicht belästigt zu werden, kann man diese durch eine geeignete Absaugvorrichtung entfernen.

Zur Nachprüfung der Gesamtmethode wurden[1]) zunächst ungummierte Stoffe, deren Kupfergehalt bekannt war, in dieser Weise analysiert. Die Ergebnisse sind nachstehend wiedergegeben:

% Cu	
gefunden:	vorhanden:
1. 0,0240 2. 0,0230	0,0235
3. 0,0049 4. 0,0051	0,0049
5. 0,0025 6. 0,0022	0,0025
7. 0,00070 8. 0,00067	0,00070

Daß bei gummierten Geweben nach der neuen Methode wesentlich größere Mengen Kupfer und insbesondere Mangan erfaßt werden, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

% Cu		% Mn	
Neue Methode:	„Logufa“:	Neue Methode:	„Logufa“:
0,0050	0,0035	0,0022	0,0005
0,0031	0,0022	0,0020	0,00025
0,00125	0,00100	0,0020	0,00040
0,0004	0,0003	0,0020	0,00065
0,0004	0,0003	0,0275	0,00375

Die vorliegenden Untersuchungen führten demnach zu einer neuen Methode für die Bestimmung kleinster Mengen Kupfer und Mangan, die zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt wird:

I. Zerstörung der organischen Substanz.

10 *g* (notfalls genügen auch 5 *g*) der Stoffprobe werden in einem Schliff-Rundkolben mit langem Hals (500 *ccm*, Jena) mit 20 *ccm* konz. Schwefelsäure übergossen. Dann wird das Aufsatzrohr, das seitlich einen Tropftrichter trägt, aufgesetzt, der Kolben zunächst vorsichtig, dann stärker erhitzt und aus dem Tropftrichter Salpetersäure (D 1,4) so lange in kleinen Anteilen zugegeben, als sie noch verbraucht wird. Ist der Aufschluß soweit erfolgt, daß keine organische Substanz mehr

[1]) In gemeinsamer Arbeit mit dem Untersuchungs-Laboratorium des I G-Werkes Ludwigshafen.

sichtbar ist, so dampft man zur Trockne ein, läßt abkühlen, gibt nochmals 10 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu, erhitzt wiederum unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure und dampft nochmals bis fast zur Trockne ein. Der Rückstand im Kolben, der jetzt rein weiß aussehen soll, wird mit heißem Wasser versetzt, einige Zeit warm stehen gelassen und dann filtriert. Ausgewaschen wird mit heißem Wasser. Das Filtrat enthält jetzt sämtliches Kupfer und Mangan.

II. Bestimmung des Kupfers.

1. Elektrolytische Bestimmung.

Für die elektrolytische Bestimmung des Kupfers soll das Filtrat etwa 20—25 *ccm* betragen. Es wird durch Auskochen von den Stickoxyden befreit und dabei gleichzeitig auf dieses Volumen eingeengt. Da das Filtrat bei Gegenwart größerer Mengen Füllstoffe im Gewebe oder im Farbstoff häufig noch so sauer ist, daß die Elektrolyse nicht quantitativ verläuft, wird es vor der Elektrolyse mit konz. Ammoniak neutralisiert und dann mit 10 Tropfen 25%iger Schwefelsäure versetzt. Diese Lösung wird in das Elektrolysiergefäß übergespült und bei 2 Volt Spannung unter Kochen der Flüssigkeit und unter Verwendung von Mikroelektroden 15 min lang elektrolysiert. Dann läßt man noch 15 min unter Strom stehen, wäscht darauf die Kathode unter Strom zunächst mit verdünnter Schwefelsäure (20 *ccm* destilliertes Wasser + 4 bis 5 Tropfen 25%iger Schwefelsäure) und dann ohne Strom mit Alkohol und Äther, trocknet vorsichtig über der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners und wägt.

Soll bei geringen, nicht mehr genau wägbaren Mengen oder bei Gegenwart von Hg, Ag, Pd, Pt oder Au das auf der Elektrode niedergeschlagene Kupfer mit größerer Genauigkeit ermittelt werden, so löst man das Kupfer von der Elektrode mit heißer verdünnter Salpetersäure herunter und führt die Bestimmung colorimetrisch nach 2a) durch.

2. Colorimetrische Bestimmung.

a) Mit diäthyldithiocarbaminsaurem Natrium.

Für diese Bestimmung soll die Flüssigkeit nicht mehr als etwa 50 *ccm* betragen. Man löst in dieser Flüssigkeitsmenge 2 *g* Citronensäure auf, macht dann mit Ammoniak deutlich alkalisch und versetzt mit 10 *ccm* einer 0,1%igen Lösung von diäthyldithiocarbaminsaurem Natrium in Wasser. Dann schüttelt man so oft mit je 2 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff aus, wie dieser noch gelb gefärbt wird, und colorimetriert gegen eine Standardlösung, die etwa die gleiche Konzentration hat, da die Intensität der Färbung und die Konzentrationen bei großer Differenz nicht mehr vollständig proportional gehen. Ist die vorhandene Kupfermenge größer als etwa 50 γ, so füllt man zweckmäßig auf und führt die Bestimmung in einem aliquoten Teil durch.

b) Nach G. Spacu[1]*):*

Nach der Elektrolyse wird das Kupfer von der Elektrode mit heißer verdünnter Salpetersäure heruntergelöst und die Lösung in einem Bechergläschen von 50 *ccm* Inhalt auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft. Danach werden die an den Wänden des Bechergläschens haftenden Anteile mit wenig Wasser abgespült und nach Zusatz von 2 Tropfen Ammoniak nochmals zur Trockne gedampft. Das Eindampfen auf dem Wasserbad wird nach Zusatz von 2 Tropfen konz. Salzsäure wiederholt und der Rückstand dann mittels 2—3 Tropfen Ammoniumnitratlösung (filtrierte Lösung von 120 *g* NH_4NO_3 in 100 *ccm* Wasser) gelöst. Dann wird mit 2 Tropfen 10%iger Ammoniumrhodanidlösung und 3 Tropfen Pyridin versetzt und der gebildete Niederschlag durch Schütteln in möglichst wenig Chloroform aufgenommen, in ein Reagensgläschen, das bei 2 *ccm* eine Marke trägt, übergegossen und noch mehrmals mit wenig Chloroform nachgespült, so daß die 2 *ccm*-Marke nicht überschritten wird. Dann wird mit reinem Chloroform zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und mit entsprechend hergestellten Vergleichslösungen von bekanntem Gehalt, die sich im Dunkeln mindestens 3 Monate lang unverändert aufbewahren lassen (nur das etwa verdunstete Chloroform ist jeweils wieder bis zur Marke zu ergänzen) verglichen. Mengen bis zu 100—150 γ Cu lassen sich so gut vergleichen; größere Mengen stellt man zweckmäßigerweise auf ein bekanntes Volumen ein und nimmt einen aliquoten Teil zum Vergleich.

Bei Kupfermengen von über 1000 γ benötigt man zum Lösen des Trockenrückstandes entsprechend mehr Ammoniumnitratlösung und etwas Wasser (2—3 Tropfen) und auch Ammoniumrhodanid und Pyridin. Jetzt läßt sich das Chloroform nicht mehr ohne weiteres abgießen, sondern die Ausschüttelung mit Chloroform und seine Abtrennung muß dann in einer Schüttelpipette erfolgen. Die Chloroformauszüge werden vereinigt, zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt und aliquote Teile colorimetriert.

III. Manganbestimmung.

Für die colorimetrische Bestimmung des Mangans soll das Filtrat nach I. etwa 50 *ccm* betragen. Man versetzt es mit 2 *ccm* Ammoniumpersulfatlösung (200 *g*/1000 *ccm*) und 2 *ccm* 5%iger Silbernitratlösung, erhitzt und läßt einige Minuten kochen. Dann läßt man die Lösung auf etwa 80—90° abkühlen, versetzt nochmals mit 2 *ccm* Ammoniumpersulfatlösung und erhitzt etwa bis zum beginnenden Sieden. Die auftretende Permanganatfarbe wird mit einer Lösung von bekanntem Gehalt verglichen. Für die Vergleichslösung werden 45,5 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung auf 1000 *ccm* aufgefüllt; 1 *ccm* = 0,05 *mg* Mn.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **64**, 330 (1924).

Ist die zu untersuchende Lösung zu intensiv gefärbt, so füllt man sie mit warmem Wasser auf ein bekanntes Volumen auf und verwendet zum Vergleich einen aliquoten Teil.

Enthält die Probe Eisen, so führt man den Vergleich unter Zusatz von 1—5 *ccm* konz. Phosphorsäure aus.

Bei Vorhandensein von Chrom wird das Filtrat nach I. erwärmt, deutlich ammoniakalisch gemacht, mit 5 *ccm* Perhydrol (bei geringem Chromgehalt genügt auch weniger) versetzt und ½ Stde. auf dem Wasserbade warm stehen gelassen. Hierbei scheiden sich Ferrihydroxyd und Mangansuperoxyd aus. Sollte kein Niederschlag ausfallen, so setzt man noch eine geringe Menge Ferrichlorid zu, was aber nur in Ausnahmefällen notwendig ist, da die Proben zumeist genügend Eisen enthalten. Der Niederschlag wird filtriert und mit warmem Wasser chlorfrei gewaschen. Dann wird er mit heißer Salpetersäure (D 1,2) vom Filter gelöst, das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen, das Mangan im Filtrat nach Zusatz von Phosphorsäure mit Silbernitrat-Persulfat in Permanganat übergeführt und als solches wie oben colorimetrisch bestimmt.

Leverkusen, den 24. Juli 1937.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Fluors.

Von

J. N. Frers und Hans Lauckner.

Aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

[Eingegangen am 4. August 1937.]

Gelegentlich der Untersuchung einiger natürlicher Phosphate prüften wir auch deren Gehalt an Fluor. Wir wendeten dabei nicht das herkömmliche Verfahren der Verflüchtigung des Fluors durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Kieselsäure an, da dagegen von verschiedenen Seiten Einwände betreffs der Genauigkeit erhoben worden sind. Diese Schwierigkeiten sind seit langem bekannt[1]). Neuerdings haben D. S. Reynolds, W. H. Ross und K. D. Jacob[2]) und ferner Reynolds[3]) die Verflüchtigung des Fluors als Siliciumtetrafluorid einer erneuten Untersuchung unterzogen. W. D. Armstrong[4]) hat einen vereinfachten Apparat angegeben, bei dem die Schwierigkeiten bei

[1]) Vergl. z. B. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 8. Aufl., II, S. 731 (1919). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **11**, 225 (1928). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **17**, 323 (1934); **18**, 108 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 315 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 58 (1934).

der Verflüchtigung des Siliciumtetrafluorids, die auf dem unvollständigen Ausschluß von Feuchtigkeit beruhen, vermieden werden.

Wir benutzten zwecks Verflüchtigung des Fluors ein von H. H. Willard und O. B. Winter[1]) angegebenes Verfahren, nach dem die Substanz mit wäßriger Überchlorsäure behandelt wird und das Fluor als Kieselfluorwasserstoffsäure überdestilliert. Man hat dabei den großen Vorteil, nicht bei vollständigem Ausschluß von Wasser arbeiten zu müssen. Nach den Angaben von Reynolds[2]) und unseren damit übereinstimmenden Erfahrungen arbeitet dieses Verfahren ausgezeichnet.

Im einzelnen verfährt man bei der Untersuchung von Phosphoriten zweckmäßig nach folgender Vorschrift, die sich unter anderem besonders hinsichtlich der Menge Fluor, die jeweilig titriert wird, von den Angaben von Willard und Winter unterscheidet. Willard und Winter schreiben vor, nicht mehr als 10 *ccm* 0,1 n-Thoriumnitratlösung zur Titration zu verwenden, da das Ergebnis von der Menge Thoriumfluorid, das sich gebildet hat, abhängig ist. Die weiter unten beschriebene Verbesserung der Methode von Willard und Winter, die das Ziel der vorliegenden Untersuchung darstellt, macht die Titration unabhängig von der zu titrierenden Fluormenge und von der zu verwendenden Menge Thorium. Man ist also jetzt in der Lage, die Menge Substanz zweckmäßig so groß zu wählen, daß zur Titration des Fluors etwa 20—30 *ccm* Thoriumnitratlösung verwendet werden müssen und damit der Titrationsfehler möglichst klein gemacht wird. Hat man z. B. Apatit mit einem Gehalt von etwa 1,9% Fluor zu analysieren und titriert mit einer etwa 0,05 n-Thoriumnitratlösung, so braucht man, wenn man von etwa 1 *g* Apatit ausgeht, etwa 20 *ccm* zur Titration.

Man bringt die Substanz in einen kleinen Fraktionierkolben, der mit einem kleinen Liebig-Kühler verbunden ist. Das Destillat wird in einem offenen Becherglas aufgefangen. Der Fraktionierkolben ist mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen; durch die eine Bohrung reicht ein Thermometer bis in die Flüssigkeit hinein, durch die andere Bohrung ein Glasrohr, das zu einer langen Capillare ausgezogen ist, die ebenfalls bis auf den Boden des Gefäßes reicht. Das Glasrohr ist mit einem Tropftrichter verbunden, um Wasser zufließen lassen zu können.

Jetzt gibt man zur Substanz etwas reine gefällte Kieselsäure, die 10 min bei 1100° geglüht worden ist, und zwar nimmt man etwa die 10fache Gewichtsmenge des in der Substanz enthaltenen Fluors. Das Glühen der Kieselsäure bei 1100° ist unbedingt erforderlich, da anderen-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 7 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 213 (1934). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **17**, 323 (1934); **18**, 108 (1935).

falls Flußsäure zurückgehalten wird[1]). Willard und Winter setzen nach dem Vorschlag von J. Casares[2]) gepulvertes Glas hinzu. In diesem Fall hat man jedoch stets vorher zu prüfen, ob das Glas frei von Borsäure und von Flußsäure ist, was häufig nicht der Fall ist.

Dann fügt man zur Substanz etwa 5—10 *ccm* 60%ige Überchlorsäure und mittels des Tropftrichters so viel Wasser, daß die Lösung bei ungefähr 110° siedet. Man erhitzt den Fraktionierkolben mit offener leuchtender Flamme, bis der Siedepunkt auf 125—135° gestiegen ist. Auf dieser Temperatur hält man die Lösung durch Zugabe von Wasser, bis etwa 75 *ccm* Destillat vorhanden sind.

Bei der Titration des Fluors verfuhren wir zunächst genau nach den Angaben von Willard und Winter, die auf den grundlegenden Untersuchungen von J. H. de Boer[3]) aufgebaut sind. Das Verfahren sei hier kurz beschrieben. Herstellung des Zirkon-Alizarin-Indikators: 1) 1 *g* $Zr(NO_3)_4 . 5 H_2O$ wird in 250 *ccm* Wasser gelöst. 2) 1 *g* alizarinsulfosaures Natrium wird in 100 *ccm* Äthylalkohol gelöst; die Lösung wird vom unlöslichen Rückstand abfiltriert. Dann werden 150 *ccm* Äthylalkohol zum Filtrat gegeben. Diese beiden Lösungen werden vorrätig gehalten und zwecks Herstellung des Indikators im Bedarfsfalle im Verhältnis 3 Teile Zirkonlösung : 2 Teilen Alizarinlösung gemischt. Weiter benötigt man eine Thoriumnitratlösung, die gegen eine Lösung bekannten Fluorgehaltes eingestellt worden ist und etwa 0,05 n sein soll. Als Lösung bekannten Fluorgehalts benutzten wir eine Lösung von Natriumsilicofluorid, deren Gehalt an Fluor genau 1 *mg/ccm* betrug, was ebenfalls einer Normalität von ungefähr 0,05 entspricht.

Man versetzt das Destillat mit 6 Tropfen des Indikators und tropfenweise mit 0,1 n-Natronlauge, bis die Farbe des Indikators erscheint. Sodann gibt man zur Lösung ein gleiches Volumen Äthylalkohol und dann 0,1 n-Salzsäure, bis die Farbe des Indikators gerade wieder verschwindet. Jetzt titriert man mit der Thoriumlösung, bis die rot-violette Farbe des Indikators eben wieder erscheint.

Wenn wir nach obiger Vorschrift Phosphorite auf Fluor untersuchten, so erhielten wir Fehler, deren Größe eine nähere Untersuchung der Abhängigkeit der Fluortitration von den Versuchsbedingungen nahelegte. Wir begannen mit der Titration unserer Natriumsilicofluoridlösung (1 *mg* F/*ccm*) unter den üblichen Bedingungen.

Versuch 1. Vorgelegt wurden 10 *ccm* Natriumsilicofluoridlösung; dazu wurden 10 *ccm* Wasser, 20 *ccm* Äthylalkohol und 5 Tropfen Indikator-

[1]) Vergl. hierzu: Karl Daniel, Ztschrft. f. anorg. Chem. **38**, 290 (1904); D. S. Reynolds und K. D. Jacob, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 371 (1931). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 67 (1930). — [3]) Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **44**, 1071 (1925). J. H. de Boer und J. Basart, Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 213 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 355 (1926); **99**, 302 (1934).

lösung gegeben. Es wurde bis zur ersten Verfärbung nach Rot titriert. Unter diesen Bedingungen ergab sich auf Grund einer Reihe von Versuchen ein mittlerer Verbrauch von 9,85 *ccm* Thoriumnitratlösung. Die einzelnen Werte lagen zwischen 9,80 und 9,90 *ccm*.

Versuch 2. Bei Konstanthaltung der übrigen Versuchsbedingungen veränderten wir zunächst die Verdünnung.

Vorlage *ccm*	Verbrauch an Th-Lösung *ccm*
10 Na_2SiF_6-Lösung 30 Wasser 40 Alkohol 5 Tropfen Indikator-Lösung	1. 9,90 2. 9,90

Eine Verdünnung auf etwa das Doppelte des Volumens ist also ohne Einfluß auf das Ergebnis.

Versuch 3. Eine Verdoppelung der Indikatormenge ergab niedrigere Fluorwerte.

Vorlage *ccm*	Verbrauch an Th-Lösung *ccm*
10 Na_2SiF_6-Lösung 10 Wasser 20 Alkohol 10 Tropfen Indikator-Lösung	1. 9,60 2. 9,57

Die Indikatormenge hat also erheblichen Einfluß.

Versuch 4. Bei der Untersuchung von Phosphoriten erhält man ein überchlorsäurehaltiges Destillat an wäßriger Kieselfluorwasserstoffsäure. Wir versetzten daher Natriumsilicofluorid mit etwas Überchlorsäure, dann gemäß der Vorschrift mit verdünnter Natronlauge, bis die Farbe des Indikators auftrat, und schließlich mit verdünnter Salzsäure, bis die Farbe wieder verschwand.

Vorlage *ccm*	Verbrauch an Th-Lösung *ccm*
10 Na_2SiF_6-Lösung 10 Wasser 20 Alkohol 5 Tropfen Indikator-Lösung etwas $HClO_4$-Lösung	1. 9,30 2. 9,50 3. 9,55 4. 9,70

Das Ergebnis ist außerordentlich fehlerhaft. Die größte Abweichung der Werte voneinander beträgt über 4%. Die Ursache dieser Fehler ist die Tatsache, daß Alizarin sehr schlecht auf Wasserstoff-Ionen anspricht, während es gut auf Zirkon reagiert. Der Umschlag des Zirkon-Alizarin-Lacks am Titrationsendpunkt ist jedoch sehr abhängig vom p_H-Wert. Wie aus den Versuchen hervorgeht, verlaufen die bei der Fluortitration sich abspielenden chemischen Reaktionen nämlich nicht, wie das am vorteilhaftesten wäre, einseitig, sondern führen zu einem nicht zu vernachlässigenden Gleichgewicht, das besonders stark durch die Wasserstoff-Ionen verschiebbar ist. Und zwar erhält man bei Ansäuern der Vorlage höhere Fluorwerte, während ein Zusatz von Natronlauge niedrigere Werte ergibt.

Am besten verständlich werden die Verhältnisse an den chemischen Reaktionsgleichungen:

I. $3\,Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,SiF_6'' + 4\,H_2O \rightleftarrows 3\,ThF_4 + 8\,H^{\cdot} + 2\,SiO_2$

II. $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,F' \rightleftarrows ThF_4$.

Man sieht zunächst, daß es ein grundsätzlicher Unterschied ist, ob man z. B. Natriumsilicofluorid oder Natriumfluorid titriert. Im ersten Fall wird die Lösung bei der Titration sauer, im zweiten Fall nicht. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration ist theoretisch von größtem Einfluß, da sie in der achten Potenz in die Massenwirkungsgleichung eingeht. Da die Reaktion aber, wie bereits erwähnt, nicht einseitig verläuft, sondern zu einem merkbaren Gleichgewicht führt, ist die Einwirkung der Wasserstoff-Ionen auch praktisch zu berücksichtigen. Unsere Versuche bestätigen das. Viele Schwierigkeiten, die bei der Titration von Fluor nach obigem Verfahren auftreten, beruhen offenbar auf der Nichtbeachtung des Einflusses der Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Ferner ist zu bedenken, daß man, wenn man die Thoriumnitratlösung z. B. gegen eine Natriumfluoridlösung eingestellt hat und hernach mit dieser Thoriumlösung eine durch Destillation aus Phosphoriten erhaltene Lösung von Natriumsilicofluorid titriert, natürlich kein richtiges Ergebnis erhalten kann. Auf diese Umstände ist bisher nicht hingewiesen worden.

Auf Grund von Gleichung I kann man auch den geringen Einfluß der Verdünnung, der sich aus unseren Versuchen ergeben hat, verstehen. Gehen wir z. B. von einem bestimmten Gleichgewichtszustand, beispielsweise dem Endpunkt der Titration, aus und verdünnen die Lösung auf das Doppelte, so sinken alle Konzentrationen auf die Hälfte. Die Gleichgewichtskonstante würde dadurch auf nur das Achtfache steigen, also von gleicher Größenordnung bleiben. Damit wieder Gleichgewicht eintritt, müssen die an sich schon nicht sehr großen Konzentrationen der Stoffe auf der linken Seite sich nur um kleine unmerkliche Beträge verkleinern.

Die Wirkung des Indikators läßt sich auf Grund des folgenden Reaktionsschemas qualitativ gut verstehen.

III a. $ZrF_6'' + Th'''' + \text{Alizarin} + 2\,H_2O \rightleftarrows ZrO_2 \,.\, \text{Alizarin} + ThF_4 + 2\,F' + 4\,H^{\cdot}.$

III b. $2\,ZrF_6'' + 3\,Th'''' + 2\,\text{Alizarin} + 4\,H_2O \rightleftarrows 2\,ZrO_2 \,.\, \text{Alizarin} + 3\,ThF_4 + 8\,H^{\cdot}.$

IV. $ZrO_2 \,.\, \text{Alizarin} + 4\,H^{\cdot} \rightleftarrows Zr'''' + 2\,H_2O + \text{Alizarin}.$

de Boer[1]), der Entdecker des Zirkon-Alizarin-Lacks, findet es merkwürdig, daß zur Zerstörung der Farbe um so weniger Fluor-Ionen nötig sind, je mehr Salzsäure vorhanden ist. An Hand von Gleichung III a läßt sich das ohne weiteres verstehen, da sowohl Fluor-Ionen wie Wasserstoff-Ionen das Gleichgewicht in derselben Richtung verschieben. An Hand der Gleichungen III a und IV läßt sich auch verstehen, daß es ein grundsätzlicher Unterschied ist, ob der Lack mit Säure allein oder mit Säure bei Anwesenheit von Fluor-Ionen behandelt wird. Es handelt sich um zwei ganz verschiedene Reaktionen. Im Falle von Gleichung III a ist das Gleichgewicht stark zu den Zersetzungsprodukten des Lacks verschoben, im Falle von Gleichung IV liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite des unzersetzten Lacks.

Wenn man im Laufe der Titration in die Nähe des Äquivalenzpunktes kommt, so beginnt allmählich die Reaktion nach Gleichung III a, bis schließlich die Lackkonzentration so groß geworden ist, daß die Farbe deutlich wahrgenommen werden kann, womit die Titration beendet ist. Den Einfluß einer Erhöhung der Konzentration des Indikators kann man aus Gleichung III a oder III b ersehen. Eine Erhöhung des Indikatorzusatzes vermindert den Verbrauch an Thoriumnitratlösung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, was mit unseren Versuchsergebnissen übereinstimmt. Je mehr Indikator man zusetzt, um so mehr Fluor wird bei Beendigung der Titration an Zirkon gebunden bleiben, um so größer wird die Abweichung vom Äquivalenzpunkt und damit der Titrationsfehler sein. Der Zusatz von Säure muß verzögernd auf das Auftreten der roten Farbe wirken und also einen zu großen Verbrauch an Thoriumnitrat verursachen. Indikatorreaktion und Titrationsreaktion werden also durch die Wasserstoff-Ionen in demselben Sinne beeinflußt.

Das Wesentliche ist, daß wir es sowohl bei der Titrationsreaktion wie bei der Indikatorreaktion nicht mit praktisch einseitig verlaufenden Reaktionen zu tun haben, sondern mit Reaktionen, die zu praktisch zu berücksichtigenden Gleichgewichtszuständen führen.

Zunächst haben wir uns mit der Hauptschwierigkeit, der Be-

[1]) a. a. O.

seitigung des Einflusses der Wasserstoff-Ionen, befaßt. Und zwar versuchten wir anfangs, die Titration in Pufferlösungen durchzuführen, die einen möglichst großen p_H-Wert hatten. Dadurch wäre einerseits eine Konstanz der Wasserstoff-Ionen-Konzentration während der Titration erreicht worden, andererseits aber wegen der Kleinheit der Wasserstoff-Ionen-Konzentration ein möglichst einseitiger Verlauf der Reaktionen. Diese Versuche scheiterten daran, daß sich kein Puffergemisch fand, das die Titration nicht beeinflußte und störte.

Es blieb also nur der Ausweg übrig, die Ausgangs- und Endkonzentration der Wasserstoff-Ionen genauestens reproduzierbar festzulegen. Zu diesem Zweck führten wir einen Hilfsindikator ein, da, wie oben gezeigt worden ist, der Zirkon-Alizarin-Indikator hierzu ungeeignet ist. Der gesuchte Indikator mußte folgende Eigenschaften haben: 1. Er durfte den Chemismus der bei der Titration auftretenden Reaktionen nicht stören. 2. Seine Färbung durfte bei der Titration nicht stören. 3. Das Umschlagsgebiet des betreffenden Indikators mußte richtig, d. h. möglichst alkalisch liegen, damit ein quantitativer Umsatz gemäß Gleichung I erzielt wurde. Zu große Alkalität stört aber am Titrationsendpunkt, da sie die Entfärbung des Zirkon-Alizarin-Lacks durch Fluor-Ionen verlangsamt. Diesen Bedingungen entspricht der Indikator Bromphenolblau. Das Umschlagsgebiet dieses Indikators liegt zwischen p_H 3,0—4,6. Er wurde nach den Angaben von I. M. Kolthoff[1]) hergestellt.

Wir stellten allerdings fest, daß die Thoriumnitratlösung mit Bromphenolblau einen roten Farbstoff bildet. Bei Anwesenheit von Fluor wird dieser Farbstoff aber sofort zersetzt. Ein Überschuß von Thoriumnitrat ruft wieder Rotfärbung hervor. Ein Versuch, diese Reaktion zur Titration des Fluors zu benutzen, mißlang, da keine stöchiometrischen Verhältnisse vorlagen. Andererseits störte aber die Anwesenheit von Bromphenolblau die Fluortitration gar nicht. Dieser Indikator ist daher für unsere Zwecke geeignet.

Versuch 5. Die vorgelegte Lösung wurde gegen Bromphenolblau auf den Umschlag von Gelb nach Grün durch tropfenweisen Zusatz von 0,1 n-Salzsäure bezw. 0,1 n-Natronlauge eingestellt. Es gibt übrigens schon merkliche Abweichungen, wenn man auf den Umschlag Blau nach Grün einstellt. Mit solchen Lösungen, deren p_H-Wert genauestens festgelegt war, wiederholten wir die oben geschilderten Versuche, und zwar unter folgenden Bedingungen.

[1]) Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl., S. 73 (1926).

Vorlage *ccm*	Verbrauch an Th-Lösung *ccm*			
	1.	9,97	8.	10,09
	2.	9,99	9.	10,00
10 Na_2SiF_6-Lösung	3.	10,03	10.	9,96
10 Wasser	4.	9,99	11.	10,01
20 Alkohol	5.	10,08	12.	10,07
5 Tropfen Zr-Alizarin-Indikator-Lösung	6.	10,01	13.	9,97
10 Tropfen Bromphenolblau-Lösung	7.	10,00	14.	10,00
	Mittel: 10,01			

In der Nähe des Umschlags verfärbt sich die Lösung von Gelb nach Orange. Als Endpunkt der Titration setzten wir den Punkt fest, an dem die Lösung deutlich rosa wird. Das geringe Schwanken des Verbrauchs an Th-Lösung um den Mittelwert beweist die Reproduzierbarkeit und Brauchbarkeit des Verfahrens.

Versuch 6. Die Zugabe von 10 statt 5 Tropfen Zirkon-Alizarin-Indikatorlösung erniedrigte bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen die Werte: 1. 9,60, 2. 9,87, 3. 9,87 *ccm*.

Bei Zugabe von nur 2 Tropfen Indikator waren die Werte höher und unsicher: 1. 10,25, 2. 10,19, 3. 10,28, 4. 10,29 *ccm*.

Die Menge des zugesetzten Zirkon-Alizarin-Indikators hat also einen verhältnismäßig großen Einfluß auf das Ergebnis der Titration; dieses Versuchsergebnis steht durchaus in Einklang mit den weiter oben gemachten theoretischen Ausführungen und auch mit unseren Vorversuchen.

Versuch 7. Verdünnt man die vorgelegte Lösung, so erhält man trotzdem die richtigen Werte. Wegen des Zurücktretens der gelben Farbe des Alizarins ist der Umschlag sogar besser zu erkennen.

Vorlage *ccm*	Verbrauch an Th-Lösung *ccm*	
10 Na_2SiF_6-Lösung	1.	10,00
40 Wasser	2.	10,00
50 Alkohol		
5 Tropfen Zr-Alizarin-Indikator-Lösung		
10 Tropfen Bromphenolblau-Lösung		

Arbeitet man dagegen in konzentrierterer Lösung, so erhält man einen merklichen Minderverbrauch an Thoriumlösung.

Vorlage *ccm*	Verbrauch an Th-Lösung für 10 *ccm* Na_2SiF_6-Lösung *ccm*
20 Na_2SiF_6-Lösung 20 Alkohol 10 Tropfen Zr-Alizarin-Indikator-Lösung 10 Tropfen Bromphenolblau-Lösung	1. 9,90 2. 9,90 3. 9,95 4. 9,99 5. 9,95

Den Einfluß dieser Konzentrationsveränderungen kann man folgendermaßen verstehen. Arbeitet man unter Normalbedingungen (Versuch 5), so wird die Titration schon in der Nähe des Äquivalenzpunktes beendet. Eine Verringerung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration durch Verdünnung kann infolgedessen die Reaktion nach Gleichung I nur unwesentlich nach rechts verschieben. Außerdem wird diese geringe Verschiebung durch die geringere Indikatorkonzentration offenbar praktisch wieder ausgeglichen. Eine Erhöhung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration am Ende der Titration in der konzentrierteren Lösung hat aber, wie wir oben sahen, eine merkliche Verschiebung der Reaktion nach links zur Folge, so daß eigentlich ein höherer Verbrauch an Thoriumlösung stattfinden müßte. Da aber eine Erhöhung der Indikatorkonzentration im Sinne eines verminderten Verbrauches an Thoriumlösung wirkt, so ist das Endergebnis ein geringer Minderverbrauch. Man kann daher wohl in verdünnteren Lösungen als unter Normalbedingungen, nicht aber, ohne einen erheblicheren Fehler zu machen, in konzentrierteren arbeiten.

Die bisherige experimentelle Untersuchung zeigte, daß sowohl die Titrationsreaktion (Gleichung I) wie auch die Indikatorreaktion (Gleichungen III a u. III b) zu störenden Gleichgewichtszuständen führt. Bei der Ausarbeitung einer verbesserten Titrationsvorschrift mußte deswegen von vornherein auf möglichst nahe Erreichung des Äquivalenzpunktes verzichtet werden und versucht werden, die Titration unabhängig von der zu titrierenden Fluormenge jedesmal im selben Gleichgewichtszustand zu beenden. Da der Gleichgewichtszustand gemäß Gleichung III b, die aus den Gleichungen II u. III a folgt, und Gleichung I durch die Konzentration der Wasserstoff-Ionen, des Zirkonlacks, des Alizarins und des Zirkon-Fluor-Komplexes bestimmt wird, mußte versucht werden, ein Verfahren anzugeben, das gestattete, die Titration jedesmal bei denselben Konzentrationen obiger Stoffe zu beenden. Man rechnet dann natürlich mit einem empirischen Faktor der Thoriumlösung. Mit genügender Genauigkeit wird das durch das weiter unten angegebene Titrationsverfahren erreicht.

Als Indikator verwendeten wir ein Gemisch von alizarinsulfosaurem Natrium und Chinalizarin. O. M. Smith und H. A. Dutcher[1]) verwendeten Chinalizarin allein als Indikator und geben an, daß es ein empfindlicherer Indikator als Alizarin sei, und daß der Farbwechsel leichter zu erkennen sei. Wir machten mit dem Gemisch die besten Erfahrungen. Man erhält aber auch befriedigende Ergebnisse mit alizarinsulfosaurem Natrium allein.

Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen ist gemäß Gleichung I abhängig von der titrierten Menge des Natriumsilicofluorids. Um daher unabhängig von der Menge des Natriumsilicofluorids am Ende jeder Titration stets annähernd dieselbe Wasserstoff-Ionen-Konzentration zu haben, stellten wir bei Beginn der Titration mittels Bromphenolblaus die Lösung auf einen bestimmten p_H-Wert ein. Sodann verdünnten wir die vorgelegte Lösung mittels 50%igen Äthylalkohols annähernd proportional der zugefügten Menge Thoriumnitratlösung, und zwar im Verhältnis 80 *ccm* Vorlage: 10 *ccm* Thoriumnitratlösung. So wird die Wasserstoff-Ionen-Konzentration am Ende jeder Titration annähernd unabhängig von der titrierten Fluormenge und konstant.

Setzt man nun die an der Indikatorreaktion beteiligten Stoffe: Zirkonnitrat, alizarinsulfosaures Natrium und Chinalizarin zur Thoriumnitratlösung hinzu und titriert mit diesem Gemisch, so sind infolge des obigen Verfahrens der Verdünnung der Vorlage auch die Konzentrationen der Stoffe, die an Gleichung III b beteiligt sind, am Ende jeder Titration unabhängig von der titrierten Fluormenge annähernd konstant.

Die vorgeschriebene Verdünnung kann man übrigens auch annähernd innehalten, wenn man während der Titration fortlaufend so viel 50%igen Alkohol zusetzt, daß die Farbe der Vorlage bei seitlicher Durchsicht durch das Becherglas nur blaßgelb erscheint, da nach den eben angeführten Versuchen eine geringe Änderung der Verdünnung das Ergebnis nicht ändert.

Man beendet die Titration bei einer leichten Rosafärbung. Da man auf gleiche Konzentrationen titriert, sieht man dabei seitlich durch das Becherglas. Von der richtigen Wahl des Endpunktes überzeugt man sich, indem man noch etwas Thoriumlösung zufließen läßt. Es muß dann eine deutliche Farbvertiefung eintreten.

Die Vorschrift lautet im einzelnen: Die zu untersuchende Lösung wird mit Wasser auf 80 *ccm* verdünnt. Dann setzt man 6 Tropfen Bromphenolblaulösung zu und so viel 0,1 n-Salzsäure oder Natronlauge, daß die Lösung sich am Umschlag von Gelb nach Grün befindet. Man setzt dann ein etwa gleiches Volumen 96%igen Äthylalkohol zu. Darauf

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 61 (1934); vergl. diese Ztschrft. **99**, 425 (1934).

titriert man mit einer Lösung folgender Zusammensetzung: In 1 Liter Wasser werden 7 *g* $Th(NO_3)_4$ und 0,1 *g* $Zr(NO_3)_4 . 5 H_2O$ gelöst. Dazu werden 8 *ccm* einer kalt gesättigten Lösung von Chinalizarin in 96%igem Äthylalkohol und 6 *ccm* einer ebensolchen von alizarinsulfosaurem Natrium gegeben. Während des Titrierens setzt man dann in dem oben beschriebenen Verhältnis 50%igen Alkohol zu, bezw. so viel 50%igen Alkohol, daß die Lösung nur blaßgelb aussieht.

Obige Vorschrift ist für die Bestimmung von Fluor in Lösungen von Natriumsilicofluorid gedacht, wie sie z. B. bei dem Verfahren nach Willard-Winter vorliegen. Liegt das Fluor z. B. als Natriumfluorid vor, so bleibt die Säuerung im Verlauf der Titration aus und man findet zu niedrige Werte. Man kann sich hier helfen, indem man den Titer der Thoriumlösung gegen Natriumfluorid bestimmt, oder, indem man das Natriumfluorid mittels Erwärmens mit Salzsäure und Kieselsäure in Kieselfluorwasserstoffsäure überführt.

Versuch 8. Unter Innehaltung obiger Vorschrift wurde eine Reihe von Beleganalysen ausgeführt. Es kamen dabei wechselnde Mengen von Natriumsilicofluorid zur Anwendung, um die Unabhängigkeit des Ergebnisses von der Fluormenge zu zeigen.

	Vorlage von Na_2SiF_6-Lösung *ccm*	Verbrauch an Th-Lösung für 10 *ccm* Na_2SiF_6-Lösung *ccm*
1.	10	1. 10,28 2. 10,18 3. 10,20 4. 10,21 5. 10,24 6. 10,28
2.	20	1. 10,29
3.	30	1. 10,29 2. 10,26 3. 10,30
4.	40	1. 10,25 2. 10,29

Die Beleganalysen stimmen untereinander gut überein. Bei Vorlage größerer Mengen von Natriumsilicofluoridlösung (20—40 *ccm*) beträgt die größte Abweichung vom Mittelwert nur $\pm$ 0,25%. Die Genauigkeit der Fluortitration hat damit dieselbe Größenordnung, wie man sie z. B. bei der acidimetrischen Titration vorfindet.

Wir versuchten schließlich, die Titration zu vereinfachen, und arbeiteten zunächst ohne Zusatz von Zirkonnitrat zum Thoriumnitrat. W. D. Armstrong[1]) hat versucht, auf diese Weise die Abhängigkeit des Ergebnisses von der zugesetzten Indikatormenge zu vermeiden. Unsere

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 1741 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 301 (1934).

Untersuchungen zeigten aber, daß dieses Verfahren nicht so genau ist, da der Thorium-Alizarin-Lack bedeutend säureempfindlicher ist. Schon de Boer[1]) hat festgestellt, daß Zirkon-Alizarin-Lack selbst von starker Salzsäure nur schwer zersetzt wird. Außerdem hatten wir, wie oben gezeigt, den Einfluß der Indikatormenge durch Zusatz des Indikators zur Thoriumnitratlösung bereits auf die einfachste Weise ausgeschaltet.

Weiter haben wir die Wirkung des Alkoholzusatzes studiert. Wir führten einige Titrationen ohne Alkoholzusatz aus. Der Verbrauch an Thoriumlösung war dann höher; außerdem zeigten die Werte dann beträchtliche Schwankungen. Die Erklärung hierfür ergibt sich aus der größeren Löslichkeit des Thoriumfluorids in Wasser. Der Alkoholzusatz setzt die Löslichkeit des Thoriumfluorids herab und verursacht dadurch einen einseitigeren Verlauf der Titrationsreaktion gemäß Gleichung I.

Auf die gleiche Weise lassen sich die Ergebnisse von Versuchen erklären, bei denen nur mit Zirkonnitratlösung titriert wurde. Hier zeigte sich trotz Alkoholzusatzes eine Abhängigkeit des Verbrauchs von der Verdünnung. Zirkonfluorid ist eben sehr viel löslicher als die entsprechende Thoriumverbindung. Aus diesem Grunde haben wir auch nur eine ganz geringe Menge Zirkonnitrat zur Thoriumnitratlösung hinzugesetzt, und zwar gerade genug für den störungsfreien Ablauf der Indikatorreaktion.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Cadmiums als Sulfid.

Colorimetrie mit kolloiden Lösungen.

II. Mitteilung[2]).

Von

Robert Juza und **Robert Langheim.**

[Eingegangen am 12. August 1937.]

In der ersten Mitteilung[2]) dieser Arbeitsreihe haben wir einige grundsätzliche Fragen besprochen, die die Colorimetrie mit kolloiden Lösungen betreffen. An Hand der Bestimmung des Nickels mit Diacetyldioxim wurde gezeigt, daß man mit kolloiden Lösungen selbst unter ungünstigen Umständen colorimetrische Bestimmungen mit der gleichen Genauigkeit wie mit echten Lösungen durchführen kann. Wesentlich ist jedoch, daß man die kolloiden Lösungen mit einer hochgereinigten Gelatine stabilisiert.

Im folgenden werden einige Untersuchungen über die colorimetrische Bestimmung des Cadmiums als Sulfid mitgeteilt. Diese Methode ist

---

[1]) a. a. O. — [2]) I. Mitteilung: R. Juza und R. Langheim, Angew. Chem. **50**, 255 (1937).

schon von anderer Seite angegeben worden. G. Hessel[1]) verwendete sie für die Bestimmung von Cadmium in tierischen Geweben. Wesentlich verbessert wurde die Methode durch L. T. Fairhall und L. Prodan[2]), die auf die starke Lichtabsorption der kolloiden Cadmiumsulfidlösungen im kurzwelligen Licht hinwiesen und bei Anwendung einer Quecksilberlampe 1 *mg* Cadmium mit einem mittleren Fehler von $\pm 4\%$ bestimmen konnten.

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, die Genauigkeit der Bestimmungsmethode noch zu erhöhen und auch die Bestimmung neben Begleitstoffen auszuarbeiten. Da unseres Wissens keine andere colorimetrische Methode für die Bestimmung des Cadmiums zur Verfügung steht[3]), erschien uns eine etwas ausführlichere Untersuchung erwünscht.

Es wurde in Ammoniak und Kaliumcyanid enthaltender Lösung gearbeitet, der etwas Gelatine als Schutzkolloid zugesetzt wurde. Versuche unter anderen Bedingungen, auf die nicht eingegangen sei, haben zu weniger günstigen Ergebnissen geführt. Das Arbeiten in cyankalischer Lösung hatte den Vorteil, daß die in erster Linie interessierenden Begleitstoffe Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt innerhalb gewisser Grenzen nicht störten.

I. Cadmium allein.

Durch systematisches Variieren der Versuchsbedingungen kam man zu der folgenden Arbeitsvorschrift, die vorweggenommen sei:

1. Arbeitsvorschrift:

Zu der neutralen oder schwach ammoniakalischen Cadmiumlösung gibt man 1 *ccm* einer 1%igen Ammoniaklösung[4]), 4 *ccm* einer 10%igen Kaliumcyanidlösung, 1 *ccm* einer 10%igen Ammoniumsulfatlösung[5]) und 1 *ccm* einer 1%igen Gelatinelösung, füllt auf etwa 30 *ccm* auf und gibt die Lösung in einen 50 *ccm* fassenden Meßkolben, in dem sich 5 *ccm* gesättigtes Schwefelwasserstoff-Wasser befinden[6]). Der Meßkolben wird bis zur Marke aufgefüllt[7]). Nach 15 min kann man colorimetrieren.

Bei Verwendung eines Stufenphotometers der Firma Zeiss colorimetriert man mit dem blauen Filter S 43 gegen Wasser.

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **177**, 146 (1926). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 1321 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 449 (1932). — [3]) Vergl. F. D. Snell und Cornelia T. Snell, Colorimetric Methods of analysis (1936). — [4]) Die *ccm*- und %-Angaben brauchen nur annähernd eingehalten zu werden. — [5]) Die Zugabe von Ammoniumsulfat wird sich im Verlauf einer Analyse erübrigen, wenn Ammoniumsalze schon vorhanden sind. — [6]) Es hat sich nicht bewährt, das Schwefelwasserstoff-Wasser zu der Cadmiumlösung zufließen zu lassen. — [7]) Bei Serienmessungen wurden die Lösungen hierauf in kleine Erlenmeyerkolben umgefüllt.

2. Reproduzierbarkeit und Eichkurve.

Fünf nach dieser Arbeitsvorschrift ausgeführte Bestimmungen ergaben einen mittleren Fehler der Einzelmessung $f = \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n-1}}$ von $\pm 0{,}6\%$. Ein nicht eingearbeiteter Experimentator erhielt $\pm 1{,}0\%$. Diese Genauigkeit erhält man mit einem Pulfrich-Stufenphotometer, wenn man in dem Extinktionsgebiet von 0,3—0,8 arbeitet. Für eine Messung sind dann 0,2—0,5 *mg* Cadmium erforderlich. Unnötige Unregelmäßigkeiten bei der Durchführung der Bestimmungen sind zu vermeiden.

In Tab. I sind die Messungen, die die Aufstellung einer Eichkurve gestatten, aufgeführt. In der ersten Spalte werden die Milligramme Cadmium angegeben, die in den für die Bestimmungen verwendeten

Tabelle I.

Eichwerte für die Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumsulfid.

Cd je 50 *ccm* *mg*	Cd in der Küvette *mg*	Küvettenlänge *cm*	Extinktionskoeffizient k gefunden	Fehler %
0,3	0,150	5	0,049	+ 2
0,4	0,200	5	0,065	+ 1,5
0,5	0,250	5	0,080	± 0
0,6	0,300	5	0,096	± 0
0,7	0,350	5	0,112	± 0
0,8	0,400	5	0,128	± 0
0,9	0,450	5	0,144	± 0
1,0	0,500	5	0,159	— 0,6
1,1	0,220	2	0,177	+ 0,6
1,2	0,240	2	0,190	— 1,0
1,3	0,260	2	0,206	— 1,0
1,4	0,280	2	0,224	± 0
1,5	0,300	2	0,239	— 0,4
1,6	0,320	2	0,252	— 1,6
1,7	0,340	2	0,273	+ 0,4
1,8	0,360	2	0,288	± 0
1,9	0,380	2	0,304	± 0
2,0	0,400	2	0,321	+ 0,3

50 *ccm* Lösung enthalten waren, in der zweiten die Milligramme Cadmium, die bei der Messung in der Küvette waren. In der dritten Spalte sind die Längen der Küvetten angegeben und in der vierten die gefundenen Extinktionskoeffizienten k. Die gemessenen Werte sind in Abb. 21 (S. 265) eingetragen, die auch die ausgleichende Gerade durch diese Punkte, die Eichkurve, zeigt. In der letzten Spalte der Tab. I sind die Abweichungen der gemessenen Punkte von der ausgleichenden Geraden eingetragen.

Diese prozentualen Fehler lassen einerseits die Genauigkeit der Bestimmungen erkennen, anderseits liefern sie den Beweis für die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes bei Cadmiumsulfid-Solen, der zu erbringen war.

3. Für die Arbeitsvorschrift maßgebende Gesichtspunkte.

Farbfilter: In Abb. 22 ist die Extinktion einer Cadmiumsulfidlösung in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben. Da die Extinktion bei dem Filter S 43 am größten ist, mußte dieses Filter verwendet werden. Das Arbeiten mit kurzwelligem Licht ist allerdings nicht sehr günstig, da blaues Licht stärker gestreut wird und ferner das Auge in diesem Wellenlängenbereich auf Helligkeitsunterschiede nicht so genau anspricht. Darauf ist es wohl auch zurückzuführen, daß die Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmungen mit den Cadmiumsulfid-Lösungen etwas geringer ist, als bei den schon erwähnten Nickel-Diacetyldioxim-Lösungen oder bei den in der nachstehenden Arbeit besprochenen Kupferferrocyanid-Lösungen.

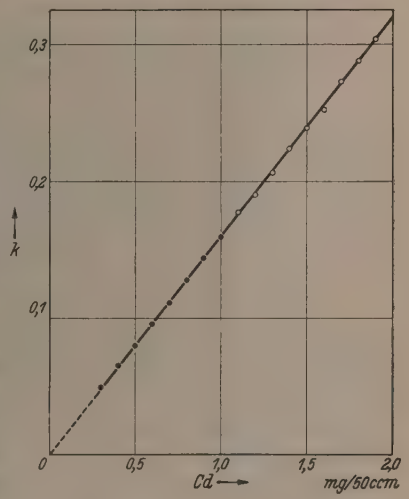


Abb. 21.

Eichkurve für die Bestimmung des Cadmiums als Sulfid. • = 5 *cm*-Küvette, o = 2 *cm*-Küvette

Gelatine: Es wurde die hochgereinigte Gelatine Nr. 3028 der „Deutschen Gelatinefabriken, Schweinfurt (Main)" verwendet. Tab. II (S. 266) zeigt, daß man schon mit geringen Gelatinezusätzen reproduzierbare und konstante Extinktionen erhält, daß hingegen die gleiche Arbeitsweise ohne Gelatinezusatz Lösungen liefert, die schlecht reproduzierbar sind und nach einigen Stunden ausflocken.

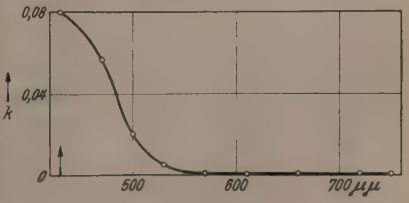


Abb. 22.

Farbkurve einer Cadmiumsulfidlösung (0,5 *mg* Cd/50 *ccm*).

Zeit: Unmittelbar nach dem Zusammengießen der Cadmium- und der Schwefelwasserstofflösungen sind die kolloiden Cadmiumsulfidlösungen nur schwach gefärbt. Sie erreichen jedoch nach etwa 15 min eine konstante Färbung, die, wie

Tab. II zeigt, bei Zusatz von Gelatine innerhalb von 24 Stdn. konstant bleibt.

Tabelle II.

Einfluß von Gelatine und Zeit auf Cadmiumsulfid-Lösungen.

ccm 1%ige Gelatine/50 *ccm*	k nach 15 min	k nach 4 Stdn.	k nach 24 Stdn.
0	0,175	0,198	—
0	0,167	0,181	—
0	0,166	0,185	—
0	0,174	0,248	—
0	0,190	0,215	—
0,25	0,158	0,159	0,159
0,5	0,159	0,159	0,159
1,0	0,160	0,161	0,160
2,5	0,160	0,159	0,161
5,0	0,160	0,161	0,160

Temperatur: Tab. III (S. 267) zeigt, daß die Temperatur der Lösungen innerhalb des in Frage kommenden Temperaturgebietes keinen Einfluß auf die Extinktion hat.

Schwefelwasserstoff: Ein Überschuß von Schwefelwasserstoff hat keinen Einfluß.

Ammoniak und Ammoniumsulfat: Die Ammoniakzusätze wurden von 0,25—10 *ccm* 1%iger Lösung und die Ammoniumsulfatzusätze von 0—15 *ccm* 10%iger Lösung je 50 *ccm* variiert. Es war kein Einfluß vorhanden.

Kaliumcyanid: Die Menge des zugesetzten Kaliumcyanides hat, wie Abb. 23 zeigt, Einfluß auf die Extinktion der Lösungen. Bei Zugabe von weniger als 200 *mg* Kaliumcyanid/50 *ccm* Lösung erhält man zu niedrige Extinktionen. Von 200—600 *mg* Kaliumcyanid sind die Extinktionen konstant. Gibt man mehr als 600 *mg* Kaliumcyanid hinzu, so sind die Werte schlecht reproduzierbar. Bei etwa 800 *mg* Kaliumcyanid/50 *ccm* erhält man überhaupt keine Färbung mehr. Die bei der Arbeitsvorschrift (S. 263) verwendete Kaliumcyanidmenge (in Abb. 23 durch einen Pfeil angedeutet) ist so gewählt, daß sich Schwankungen um 50% noch nicht auswirken würden.

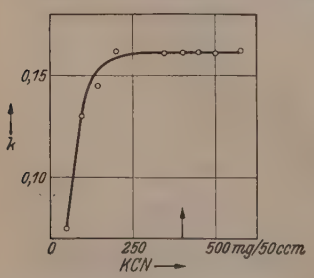


Abb. 23.
Einfluß des Kaliumcyanid-Zusatzes.

Tabelle III.
Einfluß der Temperatur auf Cadmiumsulfid-Lösungen.

t^0	15	30	50	70
k	0,160	0,160	0,162	0,165

II. Bestimmung des Cadmiums neben Begleitmetallen.

Am wichtigsten erschien die Bestimmung des Cadmiums neben Zink, da diese beiden Metalle sehr häufig gemeinsam vorkommen und analytisch schwierig zu trennen sind. Es konnte gezeigt werden, daß in der cyankalischen Sulfidlösung Zink bis zu der etwa 1000fachen Menge des Cadmiums vorhanden sein darf. Die im allgemeinen weniger wichtige Bestimmung des Cadmiums neben Kupfer, Nickel und Kobalt ist auch ohne vorherige Abtrennung durchführbar, jedoch nur bei der etwa 10- bezw. 100fachen Menge des Begleitmetalls. Überdies muß die Farbe des Nickel- bezw. Kobalt-Cyan-Komplexes berücksichtigt werden.

1. Cadmium neben Zink.

Zu der annähernd neutralen Cadmium-Zink-Lösung gibt man 1 *ccm* Ammoniak[1]) und 1 *ccm* Ammoniumsulfat. Dann titriert man mit der Kaliumcyanidlösung solange, bis sich der Zinkniederschlag wieder gelöst hat, und fügt noch 4 *ccm* Kaliumcyanidlösung im Überschuß hinzu. Die weitere Behandlung ist die gleiche wie in der Arbeitsvorschrift S. 263.

Tabelle IV.
Cadmium neben Zink.

Gegeben Cd[1]) *mg*	Gegeben Zn *mg*	Gefunden Cd *mg*	Fehler %
0,500	25	0,500	± 0
0,500	50	0,495	— 1
0,500	75	0,500	± 0
0,500	100	0,495	— 1
0,500	125	0,505	+ 1
0,500	150	0,515	+ 3
0,500	175	0,503	— 1
0,100	125	0,097	— 3
0,125	125	0,125	± 0
0,150	125	0,150	± 0

[1]) Diese und die weiteren *mg*-Angaben beziehen sich auf den Küvetteninhalt.

In Tab. IV sind die Milligramme Cadmium und Zink angegeben, die bei einer Messung mit der 5 *cm*-Küvette, also in 25 *ccm* enthalten waren. Die erste Reihe von Messungen mit 0,5 *mg* Cadmium zeigt, daß man bis 175 *mg* Zink/25 *ccm* gehen kann; das entspräche der 350fachen Menge. Bei der zweiten Meßreihe mit 0,1—0,15 *mg* Cadmium ist das Verhältnis von Zink zu Cadmium noch größer, etwa 1000:1. In diesem Fall muß man allerdings eine etwas größere Ungenauigkeit der photo-

[1]) Diese Lösung und die im folgenden verwendeten Lösungen sind die gleichen wie in der Arbeitsvorschrift S. 263.

metrischen Messungen in Kauf nehmen, da die Messungen infolge der kleinen Cadmiummengen bereits außerhalb des günstigen Extinktionsgebietes vorgenommen werden müssen.

2. Cadmium neben Kupfer.

Man arbeitet nach den in dem vorhergehenden Abschnitt gemachten Angaben, titriert jedoch mit Kaliumcyanidlösung auf Entfärbung der zunächst blauen Lösung und setzt dann noch weitere 4 *ccm* Kaliumcyanidlösung zu. Man colorimetriert auch hier gegen Wasser.

Tabelle V.
Cadmium neben Kupfer.

Gegeben Cd *mg*	Gegeben Cu *mg*	Gefunden Cd *mg*	Fehler %
0,500	2,5	0,500	± 0
0,500	2,5	0,500	± 0
0,500	2,5	0,504	+ 0,8
0,500	5,0	0,494	— 1,2
0,500	5,0	0,506	+ 1,2

Tab. V zeigt die Ergebnisse. Es darf nicht nennenswert mehr als 5 *mg* Kupfer/25 *ccm* Lösung vorliegen; bei größeren Mengen tritt eine Trübung auf. Das bei der Bestimmung von 0,5 *mg* Cadmium zulässige Verhältnis von Kupfer zu Cadmium ist demnach 10:1, bei Anwendung kleinerer Cadmiummengen kann es sich noch etwas günstiger gestalten.

3. Cadmium neben Nickel.

Man verfährt ähnlich wie soeben angegeben. Beim Titrieren mit Kaliumcyanid ist die Lösung zunächst blau, wird sodann heller und schließlich farblos oder ganz schwach gelb; bei weiterem Kaliumcyanidzusatz wird sie stärker gelb. Bei der colorimetrischen Bestimmung titriert man zunächst mit Kaliumcyanid auf den Umschlagspunkt geringster Färbung und gibt dann weitere 4 *ccm* Kaliumcyanidlösung hinzu. Man muß den Umschlagspunkt genau feststellen, weil die Gelbfärbung des Nickel-Cyan-Komplexes von der Menge des überschüssigen Kaliumcyanids abhängig ist.

Es wird gegen eine Nickel-Kaliumcyanid-Lösung gleicher Konzentration colorimetriert (k einer solchen Lösung mit 10 *mg* Ni/50 *ccm* hat den Wert 0,014)[1]). Wenn die Nickelmenge nicht bekannt ist, kann man gegen einen Teil der unbekannten Lösung colorimetrieren, den man zwar mit Kaliumcyanid, jedoch nicht mit Schwefelwasserstoff versetzt.

In Tab. VI (S. 269) sind einige Bestimmungen des Cadmiums neben der maximal 100fachen Menge Nickel zusammengestellt.

[1]) Bei Anwesenheit von etwa gleich viel Nickel und Cadmium kann man noch gegen Wasser colorimetrieren.

Tabelle VI.
Cadmium neben Nickel.

Gegeben Cd mg	Gegeben Ni mg	Gefunden Cd mg	Fehler %
0,250	2,5	0,250	± 0
0,250	5,0	0,252	+ 0,8
0,250	12,5	0,251	+ 0,4
0,250	25,0	0,251	+ 0,4

Tabelle VII.
Cadmium neben Kobalt.

Gegeben Cd mg	Gegeben Co mg	Gefunden Cd mg	Fehler %
0,250	0,25	0,251	+ 0,4
0,250	0,60	0,251	+ 0,4
0,250	1,25	0,250	± 0
0,250	2,50	0,250	± 0

4. Cadmium neben Kobalt.

Man verfährt ebenso wie bei der Bestimmung neben Nickel. Der Kobalt-Cyan-Komplex ist allerdings stärker gelb gefärbt als der Nickelkomplex (k einer Lösung von 10 *mg* Co/50 *ccm* hat den Wert 0,120). Man kann die Bestimmungen deshalb, wie auch Tab. VII zeigt, nur neben höchstens 5 *mg* Kobalt/25 *ccm* Lösung durchführen.

5. Cadmium neben Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt.

Zu der annähernd neutralen Lösung gibt man die angegebenen Reagenzien, titriert mit Kaliumcyanidlösung, bis die Lösung klar bezw. farblos ist, und fügt dann noch einen Überschuß von 4 *ccm* hinzu. Hierauf versetzt man mit Schwefelwasserstoff, wie in der Vorschrift S. 263 angegeben worden ist. Man colorimetriert gegebenenfalls gegen Nickel- und Kobalt-Lösungen gleicher Konzentration. Kennt man den Nickel- und Kobaltgehalt nicht, so kann man auch hier gegen einen Teil der unbekannten Lösung, der jedoch nur mit Kaliumcyanid versetzt ist, colorimetrieren. Tab. VIII zeigt einige Ergebnisse.

Tabelle VIII.
Cadmium neben Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt.

Gegeben Cd mg	Gegeben Zn mg	Gegeben Cu mg	Gegeben Ni mg	Gegeben Co mg	Gefunden Cd mg	Fehler %
0,100	25	2,5	2,5	2,5	0,097	— 3
0,125	25	2,5	2,5	2,5	0,128	+ 2,4
0,150	25	2,5	2,5	2,5	0,147	— 2
0,250	25	2,5	2,5	2,5	0,253	+ 1,2
0,250	50	—	5,0	5,0	0,250	± 0

Zusammenfassung.

Die colorimetrische Bestimmung des Cadmiums als Sulfid wurde ausführlicher untersucht. Es können noch etwa 0,2 *mg* Cadmium mit

einer Genauigkeit von etwa $\pm 1\%$ bestimmt werden. Die Cadmiumbestimmung kann neben der bis 1000fachen Menge Zink, der 100fachen Menge Nickel und der 10fachen Menge Kupfer oder Kobalt durchgeführt werden.

Danzig-Langfuhr, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers als Ferrocyanid[1]).

Colorimetrie mit kolloiden Lösungen.

III. Mitteilung[2]).

Von

H. Hahn, R. Juza und R. Langheim.

[Eingegangen am 12. August 1937.]

Die sehr empfindliche und einfache colorimetrische Methode zur Bestimmung des Kupfers als Cupriferrocyanid ist seit langem bekannt[3]). Sie wird auch in neuerer Zeit zur Kupferbestimmung in Lebensmitteln herangezogen[4]) und ist auch auf anorganische analytische Probleme angewendet worden[5,6]). Sie hat jedoch den Nachteil, daß die kolloiden Kupferferrocyanidlösungen schon bei einem geringen Überschuß von Kaliumferrocyanid ausflocken. Auch die Zugabe von Gummi arabicum, auf die neuerdings A. Brenner[6]) hinweist, kann bei hohen Salzgehalten die Ausflockung des Kupferferrocyanids nicht verhindern.

Die im folgenden beschriebenen Versuche haben ergeben, daß man zu Kupferferrocyanidlösungen von reproduzierbarer und zeitlich hinreichend konstanter Extinktion dann gelangt, wenn man den Lösungen eine verhältnismäßig große Menge einer guten Gelatine als Schutzkolloid zusetzt. Es war ferner erforderlich, den Einfluß verschiedener Elektrolyte auf die Extinktion der Lösungen zu untersuchen und bei der Ausarbeitung der Arbeitsvorschrift zu berücksichtigen. Es erwies sich als am günstigsten, in essigsaurer, stark ammoniumacetathaltiger Lösung zu arbeiten. Auf diese Weise war es auch möglich, die Bestimmungen neben größeren Mengen von Blei durchzuführen.

---

[1]) Vortragsreferat R. Juza, Chem. Ztg. **60**, 795 (1936). — [2]) I. Mitteilung: Angew. Chem. **50**, 255 (1937); II. Mitteilung: diese Ztschrft. **110**, 262 (1937). — [3]) Vergl. die Angaben bei M. Lucas, Bull. soc. chim. de Paris [3] **19**, 815 (1898) und A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I, S. 31 (1901). — [4]) H. Serger und G. Lüchow, vergl. diese Ztschrft. **110**, 299 (1937). — [5]) z. B. W. Biltz und E. Marcus, Ztschrft. f. anorg. Chem. **64**, 236 (1909). — [6]) z. B. A. Brenner, Chem. Ztg. **60**, 957 (1936).

I. Kupfer allein.

1. Arbeitsvorschrift.

Zu der neutralen oder schwach ammoniakalischen Kupferlösung gibt man 5 *ccm* einer 2%igen Essigsäure, 5 *ccm* einer 10%igen Ammoniumacetatlösung und 10 *ccm* einer 1%igen Gelatinelösung. Hierauf setzt man 10 *ccm* einer 0,2%igen Kaliumferrocyanidlösung[1]) zu und füllt auf 50 *ccm* auf. Die Lösung muß innerhalb 1 Stde. colorimetriert werden.

Bei Verwendung eines Pulfrich-Stufenphotometers colorimetriert man mit dem blaugrünen Filter S 50 gegen Wasser.

2. Reproduzierbarkeit und Eichkurve.

Fünf Bestimmungen ergaben einen mittleren Fehler der Einzelmessung von $\pm 0{,}5\%$. Ein nicht eingearbeiteter Experimentator erhielt einen mittleren Fehler von $\pm 0{,}6\%$. Ferner geben auch die Werte der Tab. I die Genauigkeit der Bestimmungen an. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes beweist die Eichkurve (Abb. 24, S. 272).

Tabelle I.

Eichwerte für die Bestimmung des Kupfers als Ferrocyanid.

Cu je 50 *ccm* *mg*	Cu in der Küvette *mg*	Küvettenlänge *cm*	Extinktionskoeffizient k gefunden	Fehler %
0,20	0,060	3	0,048	± 0
0,40	0,120	3	0,095	$-1{,}0$
0,60	0,180	3	0,143	$-0{,}7$
0,80	0,240	3	0,189	$-1{,}6$
1,00	0,300	3	0,239	± 0
1,25	0,125	1	0,299	$-0{,}3$
1,50	0,150	1	0,362	$+0{,}6$
1,75	0,175	1	0,420	± 0
2,00	0,200	1	0,479	$-0{,}2$
2,25	0,225	1	0,540	± 0
2,50	0,250	1	0,601	$+0{,}1$
2,75	0,275	1	0,661	$+0{,}1$
3,00	0,300	1	0,720	± 0

[1]) Wäßrige Kaliumferrocyanidlösungen färben sich an der Luft und im Licht gelb (vergl. A. Hantzsch, Ztschrft. f. physik. Chem. 84, 321 (1913). Um dies zu vermeiden, wird die Lösung folgendermaßen hergestellt und behandelt: 2 *g* Kaliumferrocyanid werden in 1 *l* einer etwa 0,02 n-Natronlauge gelöst. Die Lösung wird in einer braunen Flasche aufbewahrt.

3. Für die Arbeitsvorschrift maßgebende Gesichtspunkte.

Filter: Die Farbkurve (Abb. 25, S. 273) zeigt, daß die Extinktion der Lösung bei dem Filter S 50 am größten ist. Für alle Messungen wurde daher dieses Filter verwendet.

Tabelle II.
Einfluß von Gelatine auf Kupferferrocyanid-Lösungen.

n[1])	1	2,5	5	10	15
k	0,187	0,118	0,121	0,120	0,120

Gelatine: Aus Tabelle II geht hervor, daß man 10 *ccm* einer 1%igen Gelatinelösung zusetzen muß, um eine gute Reproduzierbarkeit

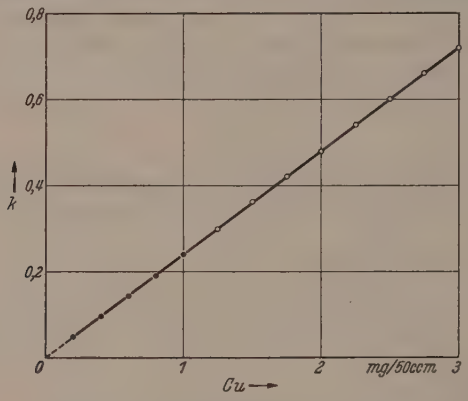


Abb. 24.
Eichkurve für die Bestimmung des Kupfers als Ferrocyanid. Messungen mit 3 *cm*-Küvetten: •, mit 5 *cm*-Küvetten: o.

zu erhalten, also mehr als bei den bisher besprochenen Methoden. Wenn man jedoch berücksichtigt, daß in dem vorliegenden Fall ein vierwertiges Ion, nämlich das Ferrocyanid-Ion, ausflockend wirkt, ist dieser Mehrbedarf nicht überraschend.

Zeit: Abb. 26 (S. 273) zeigt, daß innerhalb der ersten Stunde nach der Herstellung einer Kupferferrocyanidlösung die Extinktion konstant ist[2]); nach 1 Stde. beginnt sie langsam anzusteigen. Man muß daher immer innerhalb einer Stunde nach Herstellung der Lösung messen.

Temperatur: Bei den Bestimmungen haben Temperaturschwankungen zwischen 10 und 50° C keinen Einfluß auf die Extinktion.

[1]) *ccm* 1%ige Gelatinelösung/50 *ccm*. — [2]) Direktes Sonnenlicht bewirkt ein Ansteigen der Extinktion, diffuses Tageslicht jedoch nicht.

Essigsäure: Bei Zusätzen bis zu 20 *ccm* einer 2%igen Essigsäure ließ sich kein Einfluß feststellen.

Kaliumferrocyanid: Es muß mindestens das Zweifache der zur Bildung der Verbindung erforderlichen Kaliumferrocyanidmenge zugegeben werden. Weitere Mengen sind ohne Einfluß. Wenn jedoch sehr große Kaliumferrocyanidmengen vorhanden sind, z. B. 10mal so viel wie in der Arbeitsvorschrift angegeben ist, wird die Genauigkeit der Bestimmungen herabgesetzt.

Ammoniumacetat: Abb. 27a zeigt, daß die Extinktion der Kupferferrocyanidlösungen von der Ammoniumacetat-Konzentration abhängig ist. Bei starken Schwankungen des Ammoniumacetatgehaltes wäre der Einfluß ziemlich groß. Da jedoch stets mit der gleichen Ammoniumacetatmenge gearbeitet wird, macht sich

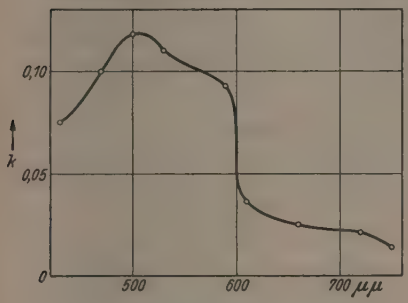


Abb. 25.
Farbkurve einer Kupferferrocyanid-Lösung (0,5 *mg* Cu/50 *ccm*).

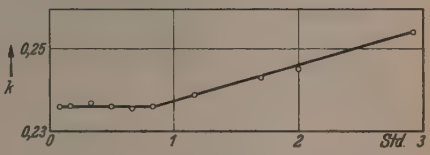


Abb. 26.
Abhängigkeit der Extinktion einer Kupferferrocyanid-Lösung von der Zeit.

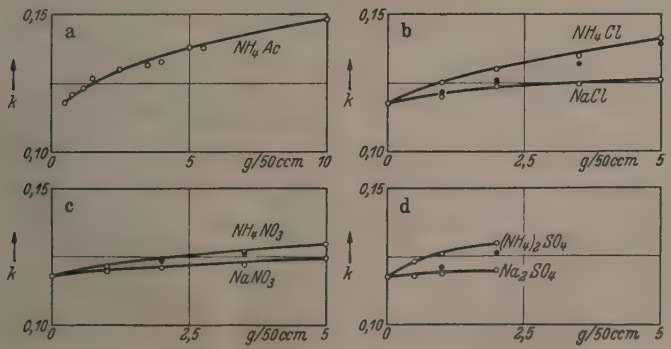


Abb. 27.
Einfluß verschiedener Elektrolyte auf die Extinktion der Kupferferrocyanid-Lösungen. Kaliumsalze: • .

der Einfluß des Ammoniumacetates auf die Extinktion der Kupferferrocyanidlösungen nicht störend bemerkbar, solange man nicht die Mindestmenge von etwa 0,2 *g*/50 *ccm* unterschreitet.

Verschiedene Elektrolyte: Es wurde ferner der Einfluß einiger weiterer Salze auf die Extinktion der Kupferferrocyanidlösungen in Mengen bis 5 *g*/50 *ccm* untersucht. Natriumacetat hat einen etwas stärkeren Einfluß als Ammoniumacetat; überdies ist die zeitliche Konstanz der Extinktion der Natriumacetat enthaltenden Lösungen schlecht. Die Verwendung von Natriumacetat an Stelle von Ammoniumacetat ist demnach nicht zu empfehlen; der p_H-Wert des Ammoniumacetats dürfte günstiger sein.

In Abb. 27 b—d (S. 273) sind ferner die Ergebnisse einiger Versuche eingetragen, die den Einfluß von Natrium-, Kalium- und Ammoniumchlorid, -nitrat und -sulfat betreffen. Durch Vergleich der eingezeichneten Kurven kommt man zu dem Ergebnis, daß Ammonium- und Kaliumsalze, die sich sehr ähnlich verhalten, einen wesentlich stärkeren Einfluß haben als Natriumsalze. Ferner wurde festgestellt, daß Nitrate und Sulfate einen schwächeren Einfluß als Chloride haben. Die schwächste Beeinflussung der Extinktion wurde bei Natriumnitrat beobachtet. Dem Natriumnitrat schließt sich das Natriumsulfat an, von dem allerdings nicht mehr als etwa 3 *g*/50 *ccm* vorhanden sein dürfen, da sonst die Gelatine ausflockt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich demnach, daß man unkontrollierbare größere Mengen von Ammonium-, Kalium- und Chlor-Ionen vermeiden muß und bei der Vorbereitung einer Lösung für die colorimetrische Bestimmung vorteilhafterweise Natronlauge, Salpetersäure und Schwefelsäure verwenden wird.

II. Kupfer neben Blei.

Wenn Kupfer neben Blei bestimmt werden soll, sind folgende zwei Punkte zu beachten: Die Gelatine muß sulfatfrei sein, da sonst Bleisulfat ausfällt. Ferner muß man, um das Ausfallen von Bleiferrocyanid zu verhindern, wenigstens so viel Ammoniumacetat zusetzen, daß sich die Ammoniumacetat- und Bleimengen wie 10:1 verhalten. Da jedoch Ammoniumacetat, wie oben angegeben worden ist, einen Einfluß auf die Extinktion der Lösungen hat, muß man mit einer Ammoniumacetatmenge, die für die höchste vorkommende Bleimenge ausreicht, eine Eichkurve aufstellen.

Tabelle III.
Kupfer neben Blei.

Gegeben Cu[1]) *mg*	Gegeben Pb[1]) *mg*	Gefunden Cu *mg*	Fehler %
0,075	1,5	$0{,}075_7$	+ 0,9
0,075	7,5	$0{,}074_6$	— 0,5
0,075	15,0	$0{,}075_4$	— 0,5
0,075	37,5	$0{,}075_0$	± 0
0,075	75,0	$0{,}074_2$	— 1,1

[1]) In der Küvette.

Tab. III (S. 274) zeigt, daß die Extinktionen der Kupferferrocyanidlösungen von der Menge des gleichzeitig vorhandenen Bleies unabhängig sind.

Zusammenfassung.

Es wird eine Arbeitsvorschrift angegeben, mit der noch etwa 0,2 *mg* Kupfer mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 1\%$ colorimetrisch mit Kaliumferrocyanid bestimmt werden können. Der Einfluß verschiedener Elektrolyte auf die Extinktion der Kupferferrocyanidlösungen ist untersucht worden. Bis 1000fache Bleimengen stören die Bestimmungen nicht.

Danzig-Langfuhr, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Jod-Luft-Untersuchungen.

Von

Dir. **H. Jesser** und Dr. **E. Thomae.**

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt der Auslandsdeutschen Stuttgart.

[Eingegangen am 13. August 1937.]

Seit Chatin im Jahre 1850 zum erstenmal auf das Vorkommen von Jod in der Luft hingewiesen hat, hat man sich immer wieder an den verschiedensten Stellen mit der Bestimmung des Jodgehaltes der Luft und mit der Frage nach den Quellen dieses Gehaltes der Luft an Jod beschäftigt. Insbesondere haben sich dann auch im Zusammenhang mit der Kropffrage Th. v. Fellenberg[1]) u. a. mit dem Jod der Luft befaßt. Eine von E. Wilke-Dörfurt[2]), Stuttgart, beabsichtigte systematische Aufnahme der geographischen Jodverbreitung in der Luft ist leider infolge seines allzufrühen Todes in den Anfängen stecken geblieben.

In den letzten Jahren hat H. Cauer[3]) vom Hauptgesundheitsamt der Stadt Berlin bei seinen chemisch-bioklimatologischen Untersuchungen die Bestimmung des Jodes der Luft neu aufgenommen und den Anstoß zu einer gleichzeitigen Luft-Jod-Kontrolle an verschiedenen Stellen Europas gegeben. Zu diesem Zweck hat er auch das Chemische Untersuchungsamt der Stadt der Auslandsdeutschen Stuttgart um seine Mitarbeit gebeten. Wir berichten im folgenden kurz über die Ergebnisse unserer Untersuchungen in Stuttgart, die sich über die zweite Hälfte des Jahres 1936 erstreckt haben. Das Gesamtergebnis der gleichzeitig

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **65**, 326, 330 (1924/25). — [2]) Hans Schmid, Über ein neues Verfahren der Jodermittlung in Phosphoriten, organischen Substanzen und in Luft, Dissertation, Stuttgart 1931. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **98**, 197 (1933).

Tabelle I.
Stuttgart 270 *m* über NN.

Datum 1936	Luftdruck *mm*	Windrichtung und -stärke	Witterung	Temperatur °C 7 Uhr	Temperatur °C höchste	Temperatur °C tiefste bei Nacht	Sonnenscheindauer Stdn.	Niederschlag *mm*	Angewendet *cbm* Luft	Dauer der Entnahme Stdn.	*cbm*/Stde.	Gefunden γ Jod	Gefunden γ Jod/100 *cbm*	Zeit der Entnahme
3. 7.	762,7	S 2	bedeckt	14,9	20,2	13,6	1,8	7,4	6	$1^1/_4$	4,8	1,5	25	9^{00}
									5	2	2,5	2,0	40	11^{00}
4. 7.	761,8	W 1	bewölkt	15,8	21,6	14,1	9,2	2,4	9	3	3	3	33	9^{00}
31. 7.	766,4	W 1	halbbedeckt	13,7	18,9	11,9	5,2	—	11	4	2,7	5	45	8^{15}
9. 8.	764,6	NO 1	heiter	13,7	22,8	11,5	5,8	—	9	3	3	1,5	16	8^{15}
9. 9.	759,0	NW 3	bedeckt	12,6	16,1	11,2	3,3	7,2	12	4	3	3,0	25	8^{15}
12. 9.	767,3	O 1	klar	7,8	19,5	5,7	10,9	—	10	4	2,5	1,0	10	8^{15}
15. 9.	767,6	WSW 2	bedeckt	12,1	20,4	11,4	1,5	21,9	27,5	5	5,5	2,5	9	10^{15}
17. 9.	766,2	ONO 2	Nebel	11,4	21,0	10,9	6,7	—	10	3	3,3	1,5	15	10^{00}
19. 9.	768,7	still	Regen	13,7	19,6	13,3	4,0	0,9	14	4	3,5	4	28	8^{45}
21. 9.	770,6	NO 1	bedeckt	16,6	23,2	16,0	2,5	2,7	12,5	$3^1/_4$	3,6	10	80	12^{00}
23. 9.	770,9	SW 2	bewölkt	11,8	22,0	11,4	9,6	—	11,0	3	3,7	5	45	8^{15}
25. 9.	761,2	SW 1	bedeckt	15,0	21,8	14,4	4,5	2,8	12	4	3	15	125	11^{35}
26. 9.	758,3	SW 3	Regen	15,0	21,2	14,9	4,4	7,1	12	3	4	15	125	8^{30}
29. 9.	764,7	NO 3	bedeckt	3,1	8,1	2,6	0	9,1	12	3	4	5	40	11^{40}
2. 10.	766,3	NW 1	bedeckt	6,5	11,2	5,5	0	6,1	6	2	3	1,5	25	10^{30}
15. 10.	765,9	SW 2	bewölkt	5,7	11,0	4,6	0,4	0,1	13	3	4,3	3	23	12^{35}
19. 10.	764,7	SW 3	bewölkt	5,0	11,6	3,8	0	0,1	16	4	4	5	31	8^{15}
12. 11.	755,0	S 4	bedeckt	10,2	10,2	6,0	6,8	2,0	13	3	4,2	3	23	9^{00}
8. 12.	773,4	N 2	bedeckt	—1,0	2,6	—1,2	0	0,7	13	4	3,2	5	38	8^{30}
14. 12.	763,2	still	klar	0,2	1,6	—0,1	2,3	0,0	14	3	4,8	5	35	8^{30}
14. 12.	763,2	still	klar	0,2	1,6	—0,1	2,3	0,0	13	4	3,2	4	30	13^{00}
15. 12.	763,2	NO 1	bedeckt	2,8	6,3	—0,2	4,0	0,0	13	3	4,3	4	30	9^{00}

noch in Braunschweig, Nauheim, Berlin, Bad Reinerz (Schlesien), Altschmecks (Slowakei), Brest (Frankreich) und in München vorgenommenen Untersuchungen wird H. Cauer zusammenstellen, auswerten und veröffentlichen.

Tabelle II.
Angaben über die Herkunft der Luft in Stuttgart.

Datum	Richtung aus	Es besteht die Wahrscheinlichkeit, daß die Luft gewandert ist über			
		die Bretagne	Schottland	Portugal	keinen dieser Punkte
3. 7. 1936	WSW	—	—	—	+
4. 7. „	WSW	—	+	—	—
31. 7. „	NW	—	+	—	—
9. 8. „	C	—	—	—	+
9. 9. „	W	+	—	—	—
12. 9. „	SE	—	—	—	+
15. 9. „	S	—	—	—	+
17. 9. „	E	—	—	—	+
19. 9. „	SSW schwach	—	—	—	+
21. 9. „	SW	—	—	+	—
23. 9. „	W schwach	—	—	—	+
25. 9. „	W stark	+	—	—	—
26. 9. „	W stark	+	—	—	—
29. 9. „	N schwach	—	—	—	+
2. 10. „	N	—	—	—	+
15. 10. „	W schwach	+	—	—	—
19. 10. „	WNW	+ ?	—	—	—
12. 11. „	SSW	—	—	—	+
8. 12. „	N	—	—	—	+
14. 12. „	SSW	—	—	—	+
14. 12. „	SSW	—	—	—	+
15. 12. „	SW	—	—	+	

W = West, S = Süd, E = Ost, N = Nord, C = Still.

Bretagne: Hauptpunkt der Verschwelung jodhaltigen Seetangs.
Schottland: Im Jahre 1936 verhältnismäßig geringe Verschwelungen.
Portugal: Verschwelungen kommen erst neu wieder auf.

Zum 9. 9.: Anfang September sind in der Bretagne nur ganz geringfügige Verschwelungen erfolgt. — Die meteorologischen Angaben wurden gemacht von Herrn Dr. Mayer.

Die Luftentnahme geschah im Hofe des Chemischen Untersuchungsamts Stuttgart, also etwa in der Mitte der Stadt. Die Luft wurde mit einer Ölpumpe nach Pfeiffer-Wetzlar durch ein großes Waschgefäß Type 5 nach Cauer gesaugt, das mit 100 *ccm* einer 6%igen Natriumcarbonatlösung beschickt war. Die Durchsauggeschwindigkeit betrug

in der Regel 2—4 *cbm*/Stde. Zu einer Analyse wurden im allgemeinen zwischen 10 und 15 *cbm* Luft verwendet. Die weitere Verarbeitung geschah nach dem von H. Cauer[1]) und seinem Mitarbeiter E. Quitmann[2]) angegebenen Verfahren unter möglichster Berücksichtigung der zur Bestimmung kleiner Jodmengen einzuhaltenden Arbeitsbedingungen, die der eine von uns[3]) kürzlich beschrieben hat. Die Endbestimmung erfolgte colorimetrisch mit zuvor hergestellten Vergleichslösungen von bekanntem Jodgehalt.

In Tab. I (S. 276) sind unsere Ergebnisse zusammengestellt. Die vom Reichsamt für Wetterdienst auf Veranlassung von H. Cauer zu unserer Tabelle gemachten meteorologischen Angaben der Herkunft der von uns untersuchten Luft sind in der darauffolgenden Tab. II (S. 277) angefügt.

Sieht man nun die in unserer Tabelle angegebenen Zahlen kritisch durch, so erkennt man, daß bei etwa 70% der in Stuttgart untersuchten Luftproben der Jodgehalt zwischen 20 und 40 γ in 100 *cbm* Luft schwankt und daß bei Westwind ein erhöhter Gehalt von Jod festzustellen ist. Der Durchschnitt unserer Werte, 0,3 γ Jod in 1 *cbm* Luft, deckt sich etwa mit der von L. Ehling[4]) ebenfalls in der Stuttgarter Luft gefundenen Jodmenge. Von Bedeutung für die ganze Frage scheint uns die Beobachtung zu sein, daß besonders bei beginnendem Regen der Jodgehalt der Luft ansteigt. Ähnliche Beobachtungen machte J. F. Reith[5]) im Regenwasser an der holländischen Küste.

Bemerkungen zu der Abhandlung „Indirekte Sulfattitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat als Indikator in Lösung“ (I. u. II.) von A. Mutschin und R. Pollak[6]).

Von

L. v. Zombory.

[Eingegangen am 30. August 1937.]

In früheren Arbeiten berichtete ich gemeinsam mit R. Strebinger[7]) über unsere Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Sulfat-Ions, mit welcher Methode sich seitdem schon zahlreiche Publikationen befaßt haben.

---

[1]) Diese Ztschrft. **103**, 166, 385 (1935); **104**, 161 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **103**, 258 (1935). — [3]) E. Thomae, Angew. Chem. **50**, 250 (1937). — [4]) Über die Quellen der pflanzlichen Jodversorgung, Dissertation, Stuttgart 1928. — [5]) Biochem. Ztschrft. **260**, 115 (1933). — [6]) Diese Ztschrft. **108**, 8 und 309 (1937). — [7]) Diese Ztschrft. **79**, 1 (1930) und **105**, 346 (1936).

Die oben zitierten Arbeiten von A. Mutschin und R. Pollak[1]) sind die neuesten, die sich mit der betreffenden Frage eingehend beschäftigen. Nach Aufrollung theoretischer Fragen gehen die Verfasser auf die Besprechung der Details der von uns eingeführten Methode und auf ihre Anwendbarkeit ein; dann wird von den Verfassern eine Methode zur Titration des Sulfat-Ions in Gegenwart von Na-Rhodizonat empfohlen.

Was die Beurteilung unseres Verfahrens betrifft, will ich nur erwähnen, daß wir in unseren Arbeiten an mehreren Stellen ganz ausdrücklich festgestellt haben, daß dieses Verfahren für technische Bestimmungen gedacht ist. Daß ihr Zweck in zahlreichen Fällen (Wasser-, Zement-, Koks-, Düngemittel-Analysen usw.) tatsächlich erreicht worden ist, zeigen die zitierten Arbeiten.

Zu der von den genannten Verfassern sorgfältig ausgearbeiteten und gute Resultate ergebenden Methode möchte ich nur bemerken, daß das Prinzip der von den erwähnten Autoren bekanntgemachten Methode — zusammengefaßt unter der Überschrift „Die Grundlagen unserer Methode[2])" — mit dem der unseren vollkommen übereinstimmt: Das Sulfat wird mit überschüssiger Bariumchloridlösung gefällt und der $BaCl_2$-Überschuß mit Alkali- oder Ammoniumsulfatlösung unter Verwendung von Na-Rhodizonat als Indikator zurücktitriert.

Dieses Vorgehen stellt jedoch die prinzipielle Grundlage unseres Verfahrens dar.

Die meisten Bestimmungsmethoden können abgeändert werden, da immer gewisse Vorteile und Abänderungen in der Ausführung die Verwendbarkeit einer Methode vorteilhaft beeinflussen können. Dasselbe gilt auch für unser Verfahren, an dem andere Chemiker und auch wir selbst Verbesserungen angebracht haben, ohne jedoch dabei das Grundprinzip abzuändern.

Eben deshalb muß ich feststellen, daß weder die Methode der erwähnten Autoren, noch jede andere Methode als neu zu bezeichnen ist, bei der die maßanalytische Sulfatbestimmung durch im Überschuß zugesetztes Bariumchlorid und durch Rücktitration dieses Überschusses mit Alkali- oder Ammoniumsulfatlösung in Gegenwart von Na-Rhodizonat als Indikator durchgeführt wird, sondern daß es sich in allen diesen Fällen nur um Modifikationen des von uns schon publizierten Verfahrens handelt, das sich seither in vielen Fällen als gut anwendbar erwiesen hat.

Budapest im August 1937.

[1]) Diese Ztschrft. **108**, 8 und 309 (1937). — [2]) Diese Ztschrft. **108**, 15—18 (1937).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. W. Fischbach.

Literatur. W. R. Schoeller, The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium. The Analysis of their Minerals and the Application of Tannin in Gravimetric Analysis. 198 Seiten. Verlag von Chapman & Hall Ltd., London, W. C. 2 1937. Preis geb. £—.21.—.

Wer sich je mit der Trennung von Tantal und Niob abgemüht hat, wird es freudig begrüßen, daß W. R. Schoeller, heute wohl der beste Kenner der analytischen Chemie des Tantals und Niobs, das vorliegende Buch geschrieben hat, dem die Arbeiten zugrunde liegen, die Schoeller und seine Mitarbeiter in den letzten zwei Jahrzehnten ausgeführt haben. Das Werk ist aber nicht etwa eine Zusammenfassung dieser zahlreichen Einzelveröffentlichungen, sondern etwas Neues und Einheitliches. Es bringt zum ersten Mal eine übersichtliche Einteilung und eine neue analytische Anordnung des behandelten Stoffes. Nach einer kurzen historischen Einleitung werden im I. Teil die Tantal- und Niobverbindungen vom Standpunkt des Analytikers betrachtet. Dann wird die chemische Zusammensetzung der Tantal- und Niobmineralien abgehandelt. Auf die allgemeinen Operationen bei der Analyse der Erdsäuren wird im vierten Kapitel des I. Teils besonders eingegangen. Der II. Teil ist den quantitativen Trennungsmethoden gewidmet, während der III. Teil die Anwendung des Tannins in der Gewichtsanalyse und die qualitative Analyse des Tantals und Niobs behandelt. Das Vorwort von G. Roche Lynch, dem Präsidenten der (englischen) Society of Public Analysts and other Analytical Chemists bringt interessante Einzelheiten über die Entstehung des Buches und über die Arbeiten des Verfassers. Schoeller hat übrigens seine chemische Ausbildung zum Teil in Deutschland erhalten und in Greifswald promoviert. Jeder, der sich mit der Analyse des Tantals und Niobs beschäftigt, wird künftighin das Schoellersche Buch zur Hand nehmen, das ihm ein guter und zuverlässiger Führer sein wird. R. Fresenius.

Cadmium. A. W. Scott und Eleanor G. Adams[1]) berichten über ein neues organisches Reagens für Cadmium. Sie untersuchten mehrere organische Schwefelverbindungen auf ihre Eignung für diesen Zweck und fanden als besonders wirksames Reagens das 1-(2-Chinolyl)-4-Allylthiosemicarbazid. Das Präparat kann aus 10 *ccm* Allylisothiocyanat und 16 *g* krystallinischem 2-Chinolylhydrazin in ätherischer Lösung hergestellt werden. Durch Umkrystallisieren aus Äther erhält man bei 158° schmelzende farblose, in Alkohol, Äther, Benzol leicht und in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Die gesättigte Lösung des Reagenses in 50%igem Alkohol gibt mit einer n-Nitratlösung von Cadmium, Zink, Quecksilber I gelbe und von Kupfer, Nickel, Kobalt, Silber braune

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2541 (1935).

Niederschläge. Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Cyanat und Thiocyanat begünstigen die vollständige Fällung und die Fällungsgeschwindigkeit. In Gegenwart von Kaliumjodid liefert das Thiosemicarbazid mit Cadmium noch in einer Verdünnung von 1:1 Million einen gelben Niederschlag, der Cadmium, Stickstoff, Schwefel, Kalium und Jod enthält. In Gegenwart von Kupfer und in Abwesenheit von Zink, Nickel, Kobalt wird das Kupfer nach Entfernung von Ammoniak und Sulfat zuerst mit gesättigter Kaliumjodidlösung gefällt. Ohne den Niederschlag abzufiltrieren, fällt man das Cadmium mit der gesättigten Lösung des Reagenses und macht die Lösung dann alkalisch. Hierbei geht das Kupfersalz in Lösung, während der Cadmiumkomplex ungelöst zurückbleibt.

Bei der von F. J. Trischin[1]) angegebenen Methode zur Bestimmung des Cadmiums kann dieses in Gegenwart anderer Kationen in 1 *ccm* einer 0,01 n-Cadmiumlösung und in Abwesenheit anderer Metalle in 1 *ccm* einer 0,005 n-Lösung nachgewiesen werden. In Anwesenheit der Elemente der sämtlichen fünf analytischen Gruppen versetzt man 1 *ccm* der Lösung mit verdünnter Jodkaliumlösung, konz. Ammoniak, 5—6 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und schüttelt um. Im Filtrat wird das Cadmium mit Natriumsulfid gefällt, nachdem man überschüssige Cyankaliumlösung zugegeben hat. Bei Gegenwart von Kobalt muß Dinatriumphosphat zugefügt werden.

P. G. Popow[2]) gibt folgende spezifische Reaktion auf Cadmium an. Zunächst wird zur Abscheidung des Arsens 1 *ccm* der zu untersuchenden, etwa 0,1 n-Lösung mit 0,5 *g* Ammoniumbromid und 1,5 *ccm* Schwefelsäure versetzt und abgeraucht. Zu dem mit 8 *ccm* Wasser aufgenommenen Rückstand gibt man zwecks Entfernung edlerer Metalle Eisenpulver hinzu, rührt ½ Stde. und filtriert. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen konz. Phosphorsäure versetzt und das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt. Auf diese Weise lassen sich noch 0,9 *mg* Cadmium in 1 *ccm* nachweisen.

J. V. Dubský und J. Trtílek[3]) benutzen zur Bestimmung des Cadmiums und des Zinks die Reaktion mit Aminobenzoesäuren. Schwach saure oder neutrale Lösungen von o-Aminobenzoesäure geben sowohl mit Cadmium- als auch mit Zinksalzen Niederschläge, während p-aminobenzoesaures Kalium nur mit Cadmiumsalzen einen Niederschlag der Zusammensetzung $Cd(OOC.C_6H_4NH_2)_2.2\,H_2O$ hervorruft. Die freie Säure dagegen liefert mit keinem der beiden Metalle Verbindungen. Empfindlichkeit der Reaktion für Cadmium: 0,056—0,56 *mg* in einer Verdünnung von 1:17800.

N. A. Tananajew[4]) führt die Feststellung des Cadmiums und Zinks wie folgt aus. Die mit überschüssigem konz. Ammoniak

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1269 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1584 (1936). — [2]) Ukrain. chem. Journ. **9**, 307 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2985 (1935). — [3]) Chem. Listy Věda Prumysl **29**, 76 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2709 (1935). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 367 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 344 (1936).

aufgekochte Lösung (1—2 *ccm*) versetzt man zur Fällung von Silber mit Jodkaliumlösung und zur Fällung des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd, erhitzt und filtriert. In einem Teil des Filtrats wird das Cadmium nach Zusatz von überschüssiger Cyankaliumlösung mit einigen Tropfen Natriumsulfidlösung gefällt. Zu dem restlichen Teil des Filtrats gibt man überschüssige 20%ige Lauge und so viel Formaldehyd, daß beim Schütteln kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen ist. Der entstandene Niederschlag (Kupfer und Hydroxyde von Kobalt, Nickel und Cadmium) wird abfiltriert und im Filtrat das Zink durch kurzes Aufkochen mit 20%iger Natriumsulfidlösung nachgewiesen. Empfindlichkeitsgrenze 0,004 n-Lösung.

I. Fialkow und W. Gorodissky[1]) geben für die titrimetrische Bestimmung des Cadmiums in Gegenwart von Zink und Kupfer ein Verfahren an, das auf der verschiedenen Beständigkeit der Tetraammoniakate der in Frage kommenden Metalle beruht. Zu der Cadmium, Kupfer und Zink enthaltenden Lösung setzt man so lange gesättigte Ammoniumcarbonatlösung zu, bis Kupfer und Zink als Komplexsalze in Lösung gegangen sind und ein feinkörniger Niederschlag von Cadmiumcarbonat zurückbleibt. Der abfiltrierte Niederschlag wird der Reihe nach mit 0,5 n-, 0,1 n-Ammoniumcarbonatlösung und reinem Wasser ausgewaschen, in einem Überschuß gestellter Schwefelsäure gelöst und dieser nach dem Aufkochen in Gegenwart von Methylorange mit Lauge zurücktitriert. Das Verfahren gestattet, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2—0,3% kleine Cadmiummengen neben relativ großen Zink- und Kupfermengen zu ermitteln. W. Fischbach.

Zink. M. Stschigol[2]) gibt folgenden Nachweis für Zink an. Die zu prüfende Lösung wird durch Zusatz eines Gemisches von 20%iger Sodalösung und 20%iger Natronlauge deutlich alkalisch gemacht. Man kocht 5 min, filtriert und wäscht heiß aus. Das Filtrat wird nach Zusatz von 4—5 *g* Ammonsulfat 5 min gekocht und wieder filtriert (Bleisulfat, Chrom-, Aluminiumhydroxyd). In dem eingeengten essigsauren Filtrat bestimmt man das Zink entweder mit Schwefelammonium oder mit Ferrocyankalium.

In der von M. Stschigol[3]) angegebenen fraktionierten Feststellung von Zink in Gegenwart aller übrigen Kationen wird das als Zinkat abgetrennte Zink durch Zusatz von Ammonsulfat in das lösliche Komplexsalz $Zn(NH_3)_6SO_4$ übergeführt. Die essigsaure Lösung wird wie oben angegeben gefällt.

Margaret W. Kelly und Elisabeth L. Johnson[4]) beschreiben einen abgeänderten Bestätigungsnachweis für Zink. Zunächst stellen die Verfasserinnen fest, daß zum Nachweis von Mengen unter 0,3 *g*

[1]) Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. **1**, 61 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3373 (1936). — [2]) Chem.-pharm. Ind. (russ.) **4**, 33 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2704 (1935). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1285 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1409 (1935). — [4]) Journ. chem. Educat. **12**, 481 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1061 (1936).

das von A. Kutzelnigg[1]) hergestellte ziegelrote Zinkoxyd nicht mehr herangezogen werden kann. Dagegen gelingt der Nachweis bis zu 5 *mg* Zink herab in folgender Weise. Das aus der reinen Zinklösung als Sulfid gefällte Zink wird in 5—10 *ccm* 6 n-Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 1 *g* Ammonnitrat bis zur Verpuffung und dann stärker bis zum Verschwinden der Stickoxyddämpfe erhitzt. Rückstand: Zinkoxyd.

H. Kiyota[2]) berichtet über die elektrolytische Abscheidung von Zink in feinkrystallinischer Form. Diese wird erreicht, wenn die zu elektrolysierende Zinklösung Essigsäure und etwas Natriumacetat enthält.

Zur Elektrolyse kommt eine Zinksulfatlösung (125 *ccm*), die 6 *g* krystallisiertes Natriumacetat und Essigsäure enthält, deren Menge sich nach der Zinkmenge richtet. Für 0,5 *g* Zink beträgt die Normalität der Essigsäure 0,15—0,21, für 0,3 *g* Zink beträgt sie 0,21—0,29 und für 0,1 *g* Zink 0,27—0,33.

Man elektrolysiert zunächst bei 0,5—0,6 amp/*qdm*, bis mit Ferrocyankalium kein Zink mehr nachweisbar ist, wobei die Dauer von der Zinkmenge abhängig ist (0,1—0,5 *g* 35—80 min). Dann erhöht man die Stromstärke auf 3—4 Amp. und elektrolysiert noch weitere 10 min. Nach beendeter Elektrolyse wird die Kathode, ohne Unterbrechung des Rührens, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Fehler betrug bei den Analysen 0,1 *mg* bei einer Ausgangsmenge von 0,1—0,5 *g* Zink.

Der Verfasser hat dann weiter den Einfluß von Natriumsulfat, Ammonsulfat, Ammonacetat, Natriumchlorid und Natriumnitrat auf die Zinkabscheidung untersucht. Wenn die Konzentration der drei erstgenannten Salze unter 0,15 n liegt, ist deren Einwirkung ohne schädlichen Einfluß. Durch Nitrat wird die Abscheidung verzögert und die Bildung einer schwammigen Zinkabscheidung begünstigt. Das Chlorid wirkt in gleicher Weise, allerdings in geringerem Maße.

Bei Nachprüfung der von R. Lang[3]) angegebenen jodometrischen Zinkbestimmung durch Chr. W. Raadsveld[4]) wurde festgestellt, daß die beobachteten ziemlich großen Schwankungen, die auf bis jetzt noch unbekannte Einflüsse zurückzuführen sind, das Verfahren trotz seines Wertes als Näherungsverfahren ungenau machen.

Das von L. M. Kuhlberg[5]) vorgeschlagene Verfahren zur Feststellung geringer Zinkmengen beruht auf dem gleichzeitigen Fällen von Zink und Kobalt mittels $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$, wobei sich das dunkelblau gefärbte Doppelsalz $ZnHg(CNS)_4 \cdot CoHg(CNS)_4$ bildet. Die Ausführung ist folgendermaßen: 1. Die mit 3—4 Tropfen verdünnter Kobaltsulfat- oder Kobaltacetatlösung und 0,5 *ccm* gesättigter $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$-Lösung versetzte, schwach saure Untersuchungslösung wird geschüttelt

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 23 (1932). — [2]) Bull. of Chem. Soc. Japan **10**, 353 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **93**, 21 (1933). — [4]) Chem. Weekbl. **32**, 655 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1923 (1936). — [5]) Ukrain. chem. Journ. **8**, 190 (1933); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 818 (1936).

und der bei Anwesenheit von Zink ausfallende blaue Niederschlag absitzen gelassen. Bei Anwesenheit von FeIII wird zuerst Natriumfluorid zugegeben. Ferner führt man Hg-Salze zuerst in Kalomel über und SnII durch Sublimat in SnIV; erst dann wird die Reaktion auf Zink ausgeführt. 2. Die Lösung versetzt man mit einem Überschuß von Natronlauge, filtriert den Niederschlag ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Nach Zusatz von 3—5 Tropfen Kobaltacetatlösung und 1—2 *ccm* $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$-Lösung wird stark geschüttelt und das Absitzen des blauen Niederschlages abgewartet.

Zur Zinkbestimmung als Pyrophosphat bemerken Z. H. Pan und C. H. Chiang[1]), daß das Phosphat sich schon bei 350° in Pyrophosphat umzusetzen beginnt und die Umsetzung nach 2stündigem Erhitzen auf 370° beendet ist. Durch Erhitzen (1½ Stdn.) auf 520° wurde eine durchschnittliche Abweichung von nur 0,05% festgestellt, während wegen geringer Verflüchtigung höhere Temperaturen zu vermeiden sind.

N. A. Tananajew und L. T. Jeremenko[2]) bestimmen Zink als Oxyd in Gegenwart von Ammoniumsalzen nach vorausgehender Fällung als Zinkcarbonat. In der ammoniakalischen Zinklösung werden die Ammoniumsalze mittels Formaldehyds und 20%iger Natronlauge (Phenolphthalein) zerstört. Die mit Salzsäure angesäuerte und mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnte Lösung wird in der Siedehitze mit heißer Sodalösung (1½fache Gewichtsmenge der Einwage in 500 *ccm* Wasser) unter Rühren gefällt. Das hierbei krystallinisch ausfallende Zinkcarbonat wird nach dem Auswaschen mit heißem Wasser als Oxyd gewogen. Die Möglichkeit, in Gegenwart von viel Ammoniumsalz das Zink quantitativ als Carbonat zu fällen, ist für die Analyse von Legierungen bedeutsam, da die nach anderen Verfahren erhaltenen amorphen Carbonatniederschläge meistens Fremdsalze adsorbiert enthalten.

Über die Anwendung organischer Reagenzien zum Ausflocken bei der quantitativen Zinksulfidfällung berichten J. R. Caldwell und H. V. Moyer[3]). Die Verfasser fanden, daß durch Zusatz von Gelatine (0,5—2 *mg*) und Agar-Agar (2—5 *mg*) eine sofortige und vollständige Ausfällung des Zinksulfids erreicht werden kann. Die Anwendung der Gelatine ist vorzuziehen, da sie praktisch aschefrei ist.

In die zu untersuchende Zinklösung, die etwa 0,25 *g* Zink und 6—8 *g* Ammoniumsulfat in 250—300 *ccm* enthält und die keine Chloride enthalten darf, wird nach dem Ansäuern (Methylorange) etwa 30 min bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Zusatz von 10 *ccm* einer 0,02%igen Gelatinelösung filtriert man den Niederschlag nach 15 min ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Bei größeren Gelatinemengen (10—20 *mg*) läßt sich der Niederschlag nur langsam filtrieren. Die Gelatine wird von dem Sulfidniederschlag vollkommen

[1]) Journ. Chin. chem. Soc. **3**, 118 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1273 (1936). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 114 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 120 (1936). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2372 (1935).

absorbiert und ist in Mengen von 1—2 *mg* auf die titrimetrische Zinkbestimmung mit Kaliumferrocyanid ohne Einfluß. Nach dieser Methode ausgeführte Bestimmungen von 0,3160 *g* Zinkoxyd ergaben Abweichungen von — 0,4 bis + 0,6 *mg*.

Die Trennung des Zinks von Eisen, Nickel, Mangan, Aluminium und Chrom ist fast quantitativ. Dagegen läßt sich die Methode zur Trennung von Kobalt nicht anwenden.

In Gegenwart von Erdalkalien wird zur Fällung des Zinks an Stelle des Sulfatpuffers der von C. Mayr[1]) benutzte Chloressigsäure-Natriumacetatpuffer zugesetzt. Auch hierbei ergibt der Gelatinezusatz sehr gute Übereinstimmungen, und es lassen sich befriedigende Trennungen des Zinks von allen Metallen außer Kobalt durchführen.

Die quantitative Trennung des Zinks vom Kobalt durch einmalige Fällung läßt sich nach J. R. Caldwell und H. V. Moyer[2]) in Gegenwart gewisser Aldehyde bewerkstelligen. Als am geeignetsten hat sich hierzu Acrolein erwiesen, das schon in geringer Menge sehr wirksam ist und auf der Oberfläche der Zinksulfidteilchen mit dem Schwefelwasserstoff in Reaktion tritt. Außerdem bildet es kein Harz und ermöglicht eine quantitative Fällung des Zinks. Nicht nur frisch bereitetes Acrolein, sondern auch altes, zum Teil polymerisiertes ist hierzu geeignet. Die Aldehydlösung enthielt in 100 *ccm* Wasser 4 *ccm* Acrolein und zur Vermeidung der Polymerisation ungefähr 10 *ccm* Hydrochinon und 1 Tropfen konz. Salzsäure.

In die chloridfreie, in 250—300 *ccm* 0,25 *g* Zink, bis zu 0,5 *g* Kobalt und 6—8 *g* Ammoniumsulfat enthaltende Lösung leitet man nach Zusatz von 0,2 *ccm* Acroleinlösung 30 min lang Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur ein. Dann fügt man 10 *ccm* 0,02%ige Gelatinelösung zu und filtriert nach 15 min den Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Eine bisweilen im Filtrat beim Stehen auftretende geringe Trübung rührt von einem harzigen Reaktionsprodukt aus Acrolein und Schwefelwasserstoff her. Wird das Filtrat weiter zur Analyse benutzt, dann wird es nach Zusatz von Salzsäure auf $^1/_3$ seines ursprünglichen Volumens eingedampft, wobei das Acrolein zum größten Teil entweicht; eine noch vorhandene geringe Menge fällt in Form eines leicht filtrierbaren gelben Niederschlags aus. Bei Aldehydzusatz enthält der Zinkoxydniederschlag nur zwischen 0,2—0,4 *mg* Kobalt, während ohne Zusatz 6—10 *mg* mitgefällt werden. Größere Aldehydmengen (über 0,3 *ccm* für 0,25 *g* Zink) führen zu Harzbildungen, wodurch die Filtration erschwert wird.

Wird die Zink und Kobalt enthaltende Lösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs erhitzt, dann ist die Aldehydwirkung nicht so ausgeprägt und mehrere *mg* Kobalt werden mit dem Zink niedergeschlagen.

Die Zinksulfidfällung nach C. Mayr, auf die oben hingewiesen ist,

[1]) Diese Ztschrft. **96**, 273 (1934). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 2375 (1935).

führt in Gegenwart von Acrolein und Gelatine ebenfalls zur fast vollständigen Trennung von Kobalt.

W. R. Wiggins und C. E. Wood[1]) geben für die Zinkbestimmung in Gegenwart von Uran zwei Methoden an. In beiden Fällen wird das Zink mit o-Oxychinolin gefällt. Das Mitfallen des Urans verhindern sie durch Zusatz 1. einer alkalischen Tartratlösung (50 *g* Kalium-Natriumtartrat + 200 *ccm* n-Natronlauge auf 1 Liter) und 2. einer alkalischen Malatlösung (82 *g* Äpfelsäure + 49,5 *g* Natriumhydroxyd auf 1000 *ccm*).

1. Zu der schwach essigsauren, Zink und Uran enthaltenden Lösung gibt man Tartratlösung bis zur Bildung einer geringen Trübung von Natriumuranat, die durch verdünnte Essigsäure wieder in Lösung gebracht wird. In der heißen Lösung fällt man das Zink mit einer alkoholischen 2%igen 8-Oxychinolinlösung in geringem Überschuß. Der Zinkniederschlag wird abfiltriert und das Zink bromometrisch als 5,7-Dibromderivat bestimmt.

2. Der neutralen Zink-Uranlösung setzt man 100 *ccm* der angegebenen Malatlösung zu, erwärmt dann auf 60° und fällt mit der Reagenslösung. Ein Überschuß derselben gibt sich durch dunkelgrüne Färbung zu erkennen. Der abfiltrierte Niederschlag wird auf gewöhnliche Weise bestimmt. Die angegebenen Resultate zeigen die Genauigkeit der Methode.

Zur Zinkbestimmung in weniger als 0,5% Zink enthaltenden Kupferlegierungen wird nach Chr. Nikolow[2]) die salpetersaure Lösung zur Sirupdicke eingedampft, mit Salzsäure (1:1) befeuchtet und mit 100 *ccm* Wasser erwärmt. Der erkalteten Lösung setzt man Aluminiumfeile (3 *g*) und 8 *ccm* Salzsäure (1:1) zu und filtriert nach Entfärbung der Lösung das abgeschiedene Kupfer ab, das mit 1% Salzsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen wird. Dem Filtrat werden 20 *ccm* Weinsäurelösung zugesetzt. Nach Neutralisation mit etwas überschüssigem Ammoniak und Zugabe von 50 *ccm* Eisessig erwärmt man auf 60—70° und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach Auflösung des Zinksulfids in Salzsäure wird in die heiße, eben salzsaure Lösung des Niederschlags nochmals unter Zusatz von Eisessig und schwefliger Säure Schwefelwasserstoff eingeleitet und der erhaltene Niederschlag wieder in gleicher Weise behandelt. Der nun entstehende Zinksulfidniederschlag wird mit 3%iger Essigsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, ausgewaschen und dann geglüht. Etwa vorhandenes Zinn entfernt man als meta-Zinnsäure aus der oben erwähnten salpetersauren Lösung vor der Abscheidung des Kupfers.

Nach Fr. G. Germuth[3]) kann in Gold- und Bronzepigmenten das Zink schnell abgetrennt und bestimmt werden, indem man es aus der zerkleinerten Probe durch Erwärmen auf 40—50° mit 2 n-Salzsäure herauslöst und mit Ferrocyankalium und Diphenylaminsulfat als Indikator bei über 75° titriert. W. Fischbach.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 254 T (1934). — [2]) Przemysl Chem. **19**, 137 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1273 (1936). — [3]) Chemist-Analyst **24**, Nr. 3, 10 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1061 (1936).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Haas.

Organische Mikroanalyse. Qualitative Nachweise. F. Feigl und O. Frehden[1]) weisen Oxalsäure durch Verschmelzen mit Diphenylamin nach, wobei sich Anilinblau bildet[2]). Ameisensäure ergibt, in dieser Weise mit Diphenylamin behandelt, keinen Farbstoff, ebensowenig Essigsäure, Propionsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Dioxymaleinsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Tricarballylsäure, Glykolsäure, Citronensäure, Glyoxylsäure. — Ausführung: 1. Man bringt ein Kryställchen der Probe in eine Mikroeprouvette oder dampft darin die Probelösung zur Trockne[3]) und verschmelzt mit Diphenylamin über offener Flamme. Die Schmelze wird in 1 Tropfen Alkohol aufgenommen. Blaufärbung: Oxalsäure. Eine Blindprobe bleibt farblos. Erfassungsgrenze 5 γ Oxalsäure. 2. Nachweis der Oxalsäure im Gemisch mit anderen durch Calciumchlorid fällbaren Ionen: Die in essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid erzeugte Fällung wird abfiltriert und getrocknet oder mit Alkohol und Äther gewaschen. Hierauf bringt man einen kleinen Anteil des Niederschlages mit wenig Diphenylamin in ein trockenes Probierglas, versetzt mit etwas sirupöser Phosphorsäure und erhitzt über freier Flamme. Beim Aufnehmen der Schmelze mit Alkohol tritt lebhafte Bläuung ein. Wird mit Wasser aufgenommen, so fällt das überschüssige Diphenylamin, durch Anilinblau hellblau gefärbt, aus. Ein Blindversuch läßt lediglich weißes Diphenylamin erkennen. Aus der wäßrigen Lösung geht der Farbstoff mit violetter Farbe in den Äther (Erhöhung der Empfindlichkeit). — Nach Ausführung 2 wurden auch 11 Oxalate mit positivem Ergebnis geprüft. Der Oxalatnachweis in festen Proben gelingt, falls keine größeren Mengen an Oxydationsmitteln vorliegen. — 3. Soll Oxalsäure in stark saurer Lösung nachgewiesen werden, so ist es zweckmäßig, zunächst das Thor-Salz auszufällen und den Niederschlag wie unter 2 zu prüfen. Die Verfasser regen einige biologisch-chemische und technische Anwendungsmöglichkeiten des Nachweises an.

Der Fructosenachweis auf mikrochemischem Wege von M. Wagenaar[4]) beruht darauf, daß die bekannten Farbreaktionen, die das aus Monosacchariden mittels starker Schwefelsäure gebildete Furfurol (bezw. Methyl- oder Oxymethylfurfurol) mit Phenolen gibt[5]), je nach

[1]) Mikrochemie **18**, 272 (1935). — [2]) Siehe P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 608 (1933). — [3]) Man kann auch nur stark einengen oder wie unten nach (2) vorgehen. — [4]) Pharm. Weekbl. **70**, 1029 (1933). — [5]) Fructose: Th. Seliwanoff, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 181 (1887); vergl. diese Ztschrft. **40**, 559 (1901). Kunsthonig: J. Fiehe, Ztschrft. f. Nahrungs- u. Genußm. **16**, 75 (1908); vergl. diese Ztschrft. **48**, 201 (1909). F. Riechen und J. Fiehe, Chem. Ztg. **32**, 1090 (1908); vergl. diese Ztschrft. **48**, 202 (1909). Methylpentosen neben Pentosen: L. Rosenthaler, diese Ztschrft. **48**, 165 (1909). Siehe auch L. Ekkert, diese Ztschrft. **80**, 229 (1930).

der Zuckerart mit sehr verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. Das ermöglicht sogar eine Unterscheidung dieser Zucker, wenn sie nebeneinander vorliegen. Reagenzien: 1) 2%ige Lösung von α-Naphthol in Glycerin (D 1,26). 2) Konz. Schwefelsäure. Ausführung: Die Probe wird in 1 Tropfen der α-Naphthollösung (1) suspendiert. Auf diesen bringt man eine etwa ebenso große Menge Schwefelsäure (2). Um die Ketose-Teilchen bilden sich alsbald prächtig blauviolette Ränder, während die Aldose-Teilchen nicht oder kaum gefärbt werden. Fructose, Saccharose und Raffinose werden während der Behandlung gebläut, davon die beiden ersten Zucker kräftig; Rhamnose und Galactose zeigen äußerst geringe, Glucose, Lactose, Arabinose und Maltose keine Bläuung. 1% Fructose, Saccharose und Raffinose sind neben Kohlenhydraten, die durch die Reagenzien (1 und 2) nicht gefärbt werden, in der gleichen Weise nachweisbar. Eine weitere Differenzierung der drei Zucker war nicht möglich; diese mikrochemische Zuckerreaktion ist also unspezifisch. — Nachweis von Saccharose als Verfälschung im Milchzucker: I. Einige *mg* der Probe werden in 1 Tropfen α-Naphthollösung (1) verrührt. Darauf gibt man 1 Tropfen Schwefelsäure (2) hinzu. Nach einiger Zeit können die Saccharose-Teilchen an ihrer violetten Umrahmung selbst bei einem Gehalt von 0,1% Saccharose noch deutlich erkannt werden. Von anderen Verunreinigungen (meist Papierfäserchen) stammende kornblumenblaue Färbungen sind mit der violetten Saccharosefärbung nicht zu verwechseln. II. Eine Kombination und Verfeinerung zweier Vorschriften der Pharm. Neerl. Ed. V[1]): a) Man bringt den Rest, den man durch Extraktion des untersuchten Milchzuckers mit verdünntem Alkohol erhält, auf konz. Schwefelsäure. Milchzucker wird durch Verkohlung angezeigt. b) Der Rückstand wird wieder gelöst und die Schwefelsäurereaktion als Ringprobe ausgeführt. So kann man noch 0,1% Rohrzucker im Milchzucker nachweisen. III. Auch die Naphtholprobe kann a) mit dem Eindampfrückstand des Auszuges mit verdünntem Alkohol oder b) als Ringreaktion mit der Lösung des Eindampfrückstandes ausgeführt werden und ist in dieser Ausführung sicher spezifischer als die Verkohlungsprobe.

Die Bildung flüssiger Krystalle eignet sich nach P. Gaubert[2]) zum mikrochemischen Nachweis des Cholesterins, Harnstoffs, Glycerins usw. Die aus Cholesterin durch Verschmelzen mit verschiedenen Substanzen zunächst erhaltene isotrope Flüssigkeit[3]) gibt bei schwacher Abkühlung flüssige Krystalle, die später fest werden. Diese flüssigen Krystalle sind zum Unterschied vom Cholesterinpropionat, -benzoat usw. optisch positiv und bilden sich fast sofort als Tröpfchen, Sphärolithen, ölige Schlieren, Myelinformen, Stäbchen von mehr oder weniger gezähntem Umriß, die nach n_g verlängert sind und bei Berührung

[1]) Nederlandsche Pharmacopee V, 398 (1926); Kommentar zur Pharm. Neerl. V (Seiten- und Jahreszahl fehlen). — [2]) Compt. rend. **201**, 1202 (1935). — [3]) P. Gaubert, Compt. rend. **145**, 722 (1907); **147**, 498 (1908); **149**, 608 (1909); **156**, 149 (1913); Bull. Soc. Franç. Minéral. **32**, 62, 438 (1909); **36**, 614 (1913).

miteinander verschmelzen. Drückt man nun leicht auf den Objektträger, so fließt die anisotrope Flüssigkeit allseits auseinander unter Bildung sphärolithischer Formen. Die Doppelbrechung ist rund 4mal so hoch wie die des Quarzes.

Beispiele: 1. Cholesterin. Man schmelzt davon ein Krystallsplitterchen oder den Rückstand eines Lösungstropfens auf dem Objektträger mit einem Krystallsplitterchen von Harnstoff oder irgend einem anderen Stoff, der flüssige Krystalle ergibt. Das mit Deckglas bedeckte Präparat kann auf einer Heizplatte erwärmt werden, die mit Thermometer versehen und auf den Objekttisch des Mikroskops aufsetzbar ist. 2. Umkehrungen des Nachweises[1]): a) Unterscheidung des Harns von anderen Körperflüssigkeiten: Man versetzt 1 Tropfen Harn mit einigen Cholesterin-Krystallsplitterchen, erwärmt schwach und bedeckt mit einem Deckglas. Nun steigert man die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Cholesterins (148.5°). Der Objektträger zeigt, solange er noch sehr heiß ist, kleine Inseln flüssiger Krystalle. So läßt sich Harnstoff in 20 γ Harn und darunter feststellen. Das Verfahren läßt sich mit demselben Präparat mehrmals wiederholen; es ist wohl weniger empfindlich als die Xanthydrolreaktion nach R. Fosse[2]), aber kennzeichnender als der Nachweis als Harnstoffnitrat. Letzterer Nachweis läßt sich durch Zusatz von Methylenblau-Lösung (1:2000) verbessern[3]); die Krystalle werden angefärbt. b) Glycerinnachweis in Wein: 1 Tropfen Wein gibt nach a) mit Cholesterin flüssige Krystalle. Sollten feste Abscheidungen auf dem Objektträger das strenge Passen des Deckglases erschweren, dann sind die Inseln der krystallinen Flüssigkeit weniger scharf; drückt man aber leicht auf das Deckglas, so tritt die doppelbrechende Flüssigkeit aus und wird sichtbar. c) In gleicher Weise läßt sich Glycerin in verschiedenen Toilettemitteln nachweisen. d) 1 Tropfen Citronensaft gibt mit Cholesterin flüssige Krystalle; sie rühren von der Citronensäure her und sind weniger viscos als die unter a) und b) erhaltenen, bleiben daher bei Zimmertemperatur lange bestehen.

R. Fischer und A. Kofler[4]) bearbeiteten den Dimorphismus dreier organischer Substanzen. 1. Trinitroresorcin. Bei der Mikrosublimation erhält man oft mehrere Krystallformen. Bei der Mikro-F. P.-Bestimmung schmelzen einige Krystalle tiefer oder verändern sich vor dem Schmelzen. A. Stabile Formen*): F. P. 177°. Körnige, dunkle Krystalle oder kurze, oft miteinander verwachsene Prismen mit zahlreichen Krystallflächen; lange, sich stetig verjüngende Spieße. Man erhält beim Verdunsten gesättigter Lösungen regelmäßig ausgebildete, an beiden Enden dachförmig abgeschnittene oder zugespitzte Prismen.

[1]) Die physiologisch-chemischen Anwendungen werden der Übersichtlichkeit zuliebe schon hier behandelt. — [2]) Compt. rend. **156**, 1938 (1913); **157**, 948 (1913); **158**, 1076, 1432, 1588 (1914); vergl. diese Ztschrft. **63**, 80 (1923). — [3]) P. Gaubert, Bull. Soc. Franç. Minéral. **55**, 235 (1932). — [4]) Mikrochemie **19**, 38 (1936). Siehe L. und A. Kofler, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie (1936). — *) Mikrophotogramm im Original.

Sublimiert man einige Körnchen der Substanz im Vakuum bei 115° und 3—4 *mm* Abstand, so erhält man aufrechte, stengelige Krystalle, die zuweilen einen sechseckigen Querschnitt und mehrere diametrisch angeordnete Krystallflächen am Oberende zeigen. Monokline, quergestellte Prismen mit gerader Auslöschung auf der Querfläche. Die auf der Endfläche gewachsenen Krystalle sind nach der b-Achse gestreckt, haben recht- oder achteckigen Umriß, nach allen Seiten abfallende Krystallflächen und gerade Auslöschung. Bei den häufigen Schräglagen zeigen die Krystalle polygonalen Umriß und pyramidenartiges Oberende. Auslöschungsschiefe etwa 7°.

B. Instabile Formen: F. P. 165,5°. Kurz prismatische, sechsseitige Krystalle. Sind sie auf der Grundfläche ausgebildet, so entstehen rechteckige bis quadratische Krystalle. Bei Ausbildung auf einer Seitenfläche herrschen sechsseitige Formen vor; außerdem entstehen zwölf-, seltener dreieckige Krystalle*). Die Darstellung erfolgt durch Mikrosublimation im Vakuum bei 120° und 3 *mm* Abstand. Die Substanz ist im Sublimationsschälchen vorher mit Alkohol zu befeuchten und dann der Alkohol durch kurzes Aufsetzen der Vakuumglocke zu vertreiben; nun wird das sorgfältigst gereinigte Deckglas aufgelegt. Nach Gewinnung von 3—4 Sublimaten ist wieder mit Alkohol zu befeuchten*). Trigonal. Nicht selten sind an der Oberseite drei Rhomboederflächen ausgebildet. Durch Erhitzen trüben sich die sechsseitigen Prismen; sie wandeln sich in die stabile Modifikation um. Häufig krystallisieren Schmelztropfen über 166° bei Berührung mit einem stabilen Krystall wieder, wobei meist ein strahliges, vom Berührungspunkt ausgehendes Aggregat entsteht. Kühlt man instabile Schmelztropfen ab, so erstarren sie häufig zu Sphärokrystallen der instabilen Modifikation. Aus 1 Tropfen einer heißgesättigten wäßrigen Lösung fallen auf dem Objektträger neben den stabilen Krystallen ziemlich viele instabile, regelmäßig sechseckige Blättchen aus*). Beim Liegen an der Luft überziehen sich die beiden anfangs farblosen Krystallformen allmählich mit einer gelben Schicht; nach längerer Zeit bilden sich feine Nädelchen (F. P. etwa 210—220°) aus. Zur krystalloptischen Untersuchung dürfen die Krystalle höchstens 24 Stdn. alt sein.

2. Bromphenylhydrazin. Bei der Mikrosublimation entstehen oft Sublimate, die zweierlei Krystallformen (mit zweierlei F. P.) enthalten. Hier seien die bei 115—120° und 12 *mm* Hg gefundenen Formen besprochen: A. Stabil: a) Aus den Schmelztropfen erhält man rechteckige, mehr oder weniger flache Krystalle. b) Prismen mit beiderseits dachförmigen Enden (auf die Kante gestellte rechteckige Krystalle) erhält man bei der Vakuumsublimation aus einigen Körnchen Substanz (115°, 3 *mm* Abstand). c) Ferner werden etwas dickere Prismen mit abfallenden Flächen, an allen vier Kanten, häufig auch nach einer Seite keilförmig verschmälert, beobachtet. F. P. 165°. Monoklin.

B. Instabil: Prismen mit flachen, dachförmigen Enden oder ziemlich dicke, längliche, gegen die Enden zu dünner werdende und beiderseits

*) Mikrophotogramm im Original.

schwalbenschwanzförmig eingekerbte Krystalle*). Diese Form erhält man bei 3 *mm* Abstand, wobei die Substanz im Sublimationsschälchen jedesmal mit Äther befeuchtet werden soll. F. P. etwa 159°. Beim Erhitzen tritt häufig Umwandlung in A ein*). Aus Schmelztropfen von B krystallisieren nach dem Abkühlen meist stabile Rechtecke. Monoklin.

3. In den Mikrosublimaten des Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazons findet man oft zweierlei Krystallformen von verschiedenem Mikro-F. P.: a) Sublimationstemperatur 210°, Sublimationsabstand $^1/_2$—$^1/_3$ *mm* (Atm.-Druck); oder b) Sublimationstemperatur 170—175°, Sublimationsabstand 3—4 *mm* (12 *mm* Hg)[1]). A. Stabil: F. P. 261—262°. Monoklin. Ziemlich dicke, dunkle, stengelige oder prismatische, kürzere oder längere Krystalle, meist von sechseckigem Querschnitt, deren auskeilende Enden schief abgeschnitten oder sehr häufig schwalbenschwanzförmig eingekerbt bezw. gegabelt sind*). Aus Propylalkohol oder Aceton erhält man mehr oder weniger dicke Nadeln. Aus absolutem Alkohol fallen stabile, gut ausgebildete, dünnere Nadeln aus, die vor dem Schmelzen sublimieren. Daneben treten wenige gelbe, wetzstein- oder nadelförmige Kryställchen auf, die bis gegen 320° erhalten bleiben und sich in den Schmelztropfen nicht lösen.

B. Instabil. Neben den stabilen Krystallen erhält man durch die eben geschilderte Mikrosublimation verhältnismäßig dünne, stengelige Krystalle mit ausgefransten Enden, von denen häufig mehrere miteinander verwachsen, zuweilen auch zu Fächern angeordnet sind. Sie sind nicht sehr regelmäßig ausgebildet und vermutlich monoklin. Es ist zweckmäßig, die Substanz im Sublimationsschälchen mit Äther oder Aceton zu befeuchten und das Deckglas vor dem Auflegen sorgfältig zu reinigen. F. P. 234–236° (bei rascher Temperatursteigerung). Durch stabile Nadeln berührte instabile Aggregate zeigen oft eine kennzeichnende Längserstreckung in der Wachstumsrichtung der stabilen Nadeln (Krystallskizzen im Original).

Nach P. Saccardi[2]) lassen sich noch $6{,}87 \times 10^{-5}$ *g* Pyrrol durch salzsaure Aurichloridlösung nachweisen, analog sind $4{,}9 \times 10^{-5}$ *g* Indol nachweisbar; jede dieser Substanzen in 10 *ccm* Lösung. P. Haas.

Quantitative Bestimmungen. Elementaranalyse und Bestimmung charakteristischer Gruppen. J. Unterzaucher[3]) gibt einige apparative Modifikationen und Handgriffe zur Mikroanalyse nach Pregl an: A. Um den Hebel der Mariotteschen Flasche**) ein für allemal in der ausprobierten Stellung belassen zu können, bringt man im Einleitungsrohr einen Absperrhahn an, der nach beendeter Verbrennung geschlossen wird.

B. Es wird ein Verfahren zur splitterfreien Öffnung von Mikro-Cariusröhren (nach Mitteilung von P. Röscheisen) angegeben. Wir

[1]) In letzterem Falle größere, mehr körperliche Krystalle. [2]) Annali Chim. Appl. **25**, 157 (1935); vergl. diese Ztschrft. **109**, 203 (1937). [3]) Mikrochemie **18**, 312 (1935). – *) Mikrophotogramm im Original. **) Skizze im Original.

verweisen auf das Original, wo die Stadien des Vorgangs auch in Skizzen wiedergegeben sind.

J. Unterzaucher[1]) beschreibt ferner einen Hochvakuum-Mikroexsiccator (Abb. 28). Er besteht aus einer Trockenpistole a, in der die im Schiffchen b befindliche und in den Wägebehälter c hineingestellte Substanz bei erhöhter Temperatur im Hochvakuum getrocknet wird. c ist von quadratischem Querschnitt und gleitet in einer in a eingesetzten Vorrichtung d mittels zweier angesetzter Flügel e. In c paßt ein Schliffstopfen, dessen langer Stiel f über d hervorragt. An der für c bestimmten Stelle der Gleitvorrichtung sind für e, e passende Vertiefungen angebracht, die beim Neigen des Exsiccators ein Gleiten verhindern. c und a tragen Schraubenschliffe[2]). Handhabung: c wird stets mit hineingestelltem b — und verschlossen — gewogen (15 min in der Waage). Nach jeder Wägung wird der Nullpunkt bestimmt. Man bringt c am Stiel in a und schiebt c so weit nach hinten, bis die Ansätze e, e in den Vertiefungen von d sitzen. Dann öffnet man c durch Drehen seines Schliffkerns und läßt den Stopfen in d liegen. Nach Aufsetzen der mit frischem Phosphorpentoxyd beschickten Verschlußkappe von a erzeugt man Hochvakuum und bringt, je nach der Art der gewünschten Trocknung, die Substanzkammer von a in die seitliche Bohrung eines regulierbaren Trockenschrankes.

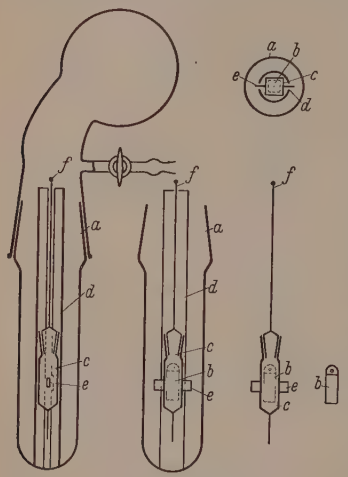


Abb. 28.

Gewichtskonstanz kann, je nach Substanz und Temperatur, nach mehreren Tagen, ja Wochen eintreten. Nach Trocknen und Erkalten läßt man trockene Luft durch ein mit Phosphorpentoxyd-Bimsstein gefülltes, am anderen Ende fein capillares Rohr einströmen. a wird geöffnet, c an Ort und Stelle zugeschraubt, aus a genommen und gewogen. c wird am besten mit Rehleder angefaßt.

Der Absorptionsapparat für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung von A. Friedrich[3]) ist eine Umbildung des geschlossenen Apparattypus[4]) dieser Art, wobei eine Füllung mit Natronasbest und Anhydron[5]) benutzt wird. Der in Abb. 29 (S. 293) wieder-

[1]) Mikrochemie **18**, 315 (1935). Siehe F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 73 (1930). A. Stoll und E. Wiedemann, Helv. Chimica Acta **16**, 200 (1933). — [2]) W. K. Heinz, Stützerbach. — [3]) Mikrochemie **19**, 23 (1935). — [4]) Vor allem F. Blumer, zitiert bei J. V. Dubský, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **50**, 1709 (1917); vergl. diese Ztschrft. **59**, 254 (1920). B. Flaschenträger, Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 720 (1926); vergl. diese Ztschrft. **74**, 413 (1928). — [5]) G. Kemmerer und L. T. Hallett, Ind. Eng. Chem. **19**, 173 (1927): vergl. diese Ztschrft. **74**, 414 (1928). Erzeuger: J. S. Baker, Chemical Co., Phillipsburg, New Jersey, U. S. A.

gegebene Apparat[1]) besteht aus dem Einsatzrohr a (Außendurchmesser 10 bis 12 *mm*), das die Absorptionsmittel aufnimmt, und der Hülse b, an welche die Zu- und Ableitungsröhrchen angesetzt sind (Länge 45 *mm*; von gleichem Querschnitt wie der Rohrschnabel). Jedes Ansatzröhrchen ist in seiner Mitte capillar eingeschnürt. a und b tragen am Oberende Schliffe. a besitzt am Schliff einerseits eine Bohrung (Gaseintritt), andererseits eine Rille (Gasaustritt). Wird der Hahn so gestellt, daß die Schliffbohrung an das Zuleitungsrohr anschließt, so zieht der Gasstrom durch a und den von a und b gebildeten Hohlraum zur Rille, durch die er den Apparat verläßt. Waagerechte Gesamtlänge 100 *mm*. (Reinigung siehe im Original.) Von der Füllung des Wasser-Absorptionsrohrs, die im Original genau beschrieben ist, sei nur erwähnt, daß das Schliffett aus 3 Teilen Vaselin und 1 Teil Bienenwachs besteht und daß a stoßartig eingesetzt und ruckartig herausgezogen werden muß. Die im Absorptionsrohr vorhandene Anhydronmenge läßt eine Wasseraufnahme bis zu 80 *mg* zu. Das Kohlendioxyd-Absorptionsrohr wird zu $^2/_3$ mit Natronasbest, zu $^1/_3$ mit Anhydron ohne Wattezwischenlage gefüllt[2]); ein Wattebäuschchen dient als Abschluß. Aufnahmefähigkeit für Kohlendioxyd: 120 *mg*. Nach der Verbrennung im Sauerstoffstrom ist mit 100 *ccm* Luft nachzuspülen. Bei allen Verbrennungen und Blindversuchen wird als „Kontrollrohr" für die Prüfung der Gewichtsminderungen der Absorptionsapparate infolge Temperatur, Druck, Luftfeuchtigkeit usw. ein dritter, halb mit Natronasbest und halb mit Anhydron gefüllter Apparat angeschlossen, dessen Gewichtszunahmen bei sämtlichen Analysen subtrahiert, dessen Abnahmen addiert werden. Behandlung der Apparate: Frisch gefüllte Apparate werden an die Kohlenstoff-Wasserstoffapparatur angeschaltet, ½ Stde. von Sauerstoff, dann von 100 *ccm* Luft durchströmt. Vor dem Abnehmen der Apparate wird zuerst das Ableitungsröhrchen des Kontrollrohres mit einer Schlauchkappe verschlossen, bis alle Apparate unter Gasometerdruck stehen; dann werden die Hähne der Reihe nach geschlossen und die Apparate abgenommen. Sie werden auf einem Drahtgestell 5 min in der Nähe der Waage stehen gelassen und nun auf 5—10 Sek. geöffnet, wobei man sie nur an den Ansatzröhrchen anfaßt. Nach dem Schließen können sie wieder mit den Fingern angefaßt werden. Die Apparate werden nur trocken mit Rehleder abgewischt. Bloß die Ansatzröhrchen werden stark gerieben. Nun liegen die Apparate 3 min auf dem Gestell

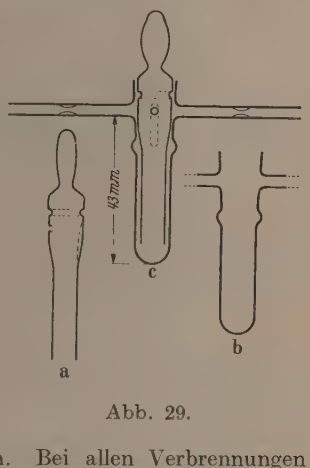


Abb. 29.

[1]) Ges. gesch.; D.R.G.M.; bei P. Haack, Wien IX. — [2]) Nur mit dem im Original angebenen rinnenförmigen Spatel.

neben der Waage, 15 min im geschlossenen Waagengehäuse und werden dann gewogen. Wägung ist sogar nach Stehen über Nacht möglich. Dann empfiehlt sich aber eine neuerliche Lüftung vor dem Wägen. Man schiebt aus Gründen, die im Original näher geschildert werden, praktischerweise zuerst das „Substanzröhrchen“[1]) mit der Probe in den abgekühlten Teil des Verbrennungsrohres und wägt erst dann die Absorptionsapparate.

I. Marek[2]) wendet sein Prinzip der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen ohne Sauerstoffüberträger[3, 4]) auf die Mikroanalyse an und verzichtet gleichzeitig auf die von Pregl u. a. Verfassern angegebenen Vorrichtungen zur Regelung von Druck- und Stromgeschwindigkeit des Sauerstoffs.

Der Sauerstoff tritt aus der Bombe in ein elektrisch geheiztes Supremaxrohr, dessen Lumen vollkommen durch eine in Asbestwolle gewickelte, glühende Kupferoxydnetzrolle erfüllt ist. Dann streicht der Sauerstoff durch 50%ige Kalilauge, trockenen Natronkalk und trockenes Calciumchlorid.

Das wie bei der Makroausführung elektrisch geheizte und isolierte Verbrennungsrohr (16 *mm* l. Weite, 500 *mm* Länge) hält einige 100 Analysen aus, wenn Hellrotglut nie überschritten wird. Der Vorschubdraht[5]) für die Probe ist wie früher [3, 4]) angeordnet.

Das Schiffchen mit der Substanz wird an das geschlossene Ende eines dünnwandigen Supremaxröhrchens[6]) von rund 80 *mm* Länge und 15 *mm* Außendurchmesser geschoben. Dieses Ende trägt ein Glaszäpfchen mit Ring, in den der Haken des Vorschubdrahtes (siehe oben) eingreift. Da die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff in das Rohr eintritt, etwa 20 *ccm*/min beträgt, ist die lineare Geschwindigkeit an der engen Stelle auf rund 82 *ccm*/min erhöht[7]). Der Zug an der Röhrchenmündung verhindert (wie bei Friedrich) jede Rücksublimation. Obwohl der 150 *mm* lange glühende Rohranteil keine Kontaktfüllung enthält, steht den Substanzdämpfen in dieser Strecke bei einem Lumen von 16 *mm* und einer linearen Geschwindigkeit von 10 *cm*/min[8]) dennoch rund das 3fache der theoretisch erforderlichen Sauerstoffmenge zur Verfügung (Näheres im Original).

Die Absorptionsapparate (siehe unten) werden auf einer guten Analysenwaage nur auf 0,01 *mg* genau gewogen[9]). Die Mikrowaage dient nur zur Substanzeinwage, die nach Ablesung von Temperatur und

[1]) A. Friedrich, Angew. Chem. **45**, 476 (1932); vergl. diese Ztschrft. **89**, 300 (1932). — [2]) Arhiv za hemiju i farmaciju **8**, 22 (1934). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) **84**, 713 (1911); vergl. diese Ztschrft. **52**, 231 (1913). — [4]) Arhiv za hemiju i farmaciju **1**, 188 (1927); Bull. soc. chim. de France (4) **43**, 910 (1928); vergl. diese Ztschrft. **107**, 58, 218 (1936). — [5]) F. Blau, Monatsh. f. Chem. **10**, 357 (1889); vergl. diese Ztschrft. **29**, 207 (1890). — [6]) I. Marek, a. a. O. Ähnlich bei A. Friedrich, siehe oben. — [7]) Also nur gerade an der Stelle, wo es nötig ist. — [8]) Sie wäre hier, selbst bei Verwendung einer Kontaktfüllung, weit geringer als in dem halb so engen Preglrohr. — [9]) Siehe C. Weygand, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie, S. 93 (1931).

Luftfeuchtigkeit des Analysenraumes erfolgt, in dem auch beide Waagen stehen. Die U-förmigen Absorptionsapparate sind, bei kleineren Abmessungen, analog denen für die Makroanalyse konstruiert[1]) und gefüllt[2]); sie wiegen dann rund 40 *g*. Die Natronkalkfüllung des Kalilaugeapparates reicht für mehr als 100 Bestimmungen aus. Die Absorptionsrohre werden am besten mit Handschuhen angefaßt, aber weder vor noch nach der Analyse abgewischt, da sie außer Gebrauch in einer geschlossenen Schachtel aufbewahrt werden. Die Wägung erfolgt gegen einen Tara-Absorptionsapparat[3]).

Als Zuleitungen dienen Bleirohre. Nur zur Verbindung der einzelnen Apparatur-Teile werden kurze, dickwandige Schlauchstücke verwendet, die innen mit etwas Talkum bestäubt sind.

Das Wasserabsorptionsrohr (U 1) ist mit dem Verbrennungsrohr durch einen Quecksilberverschluß verbunden. Die Kohlendioxydrohre (U 2, U 3) sind mit Vakuumschlauchstücken an U 1 sowie aneinander geschlossen. U 1, 2, 3 werden vor und nach der Analyse mit Sauerstoff gefüllt gewogen.

Da bisher nur kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Substanzen verbrannt wurden, genügte das beschriebene leere Verbrennungsrohr. Als Testsubstanzen dienten solche, die bei der Verbrennung ziemlich viel Methan geben. Man erhielt auch mit Absorptionsapparaten, die 10 Wochen gestanden hatten, noch eine richtige Analyse von Paraffin. Die Verbrennung der Substanz dauert etwa 5—10 min.

W. R. Kirner[4]) beschäftigt sich im Anschluß an seine frühere Mitteilung[5]) mit der Analyse reiner Verbindungen, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten. Er bestätigt die Ansicht von M. Dennstedt[6]), daß metallisches Silber in der Rohrfüllung das eigentlich wirksame Absorbens für Schwefeloxyde ist; Schwefeltrioxyd wird nach Dennstedt quantitativ von Silber absorbiert. Nach den ausgeführten Versuchen nimmt Kirner an, daß das Bleisuperoxyd mit der Bindung der Schwefeloxyde nichts zu tun hat. Die Resultate stimmen auf 0,4 $\pm$0,1%. Die Differenzen der Resultate sind vor allem darauf zurückzuführen, daß sich die Fehler bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ziemlich erheblich multiplizieren. Die gasometrische Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs ist befriedigend genau (Tabellen und Zeichnung im Original).

Schließlich analysiert Kirner[7]) reine Verbindungen, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Der benutzte Apparat ist der gleiche wie in Mitt. I. Es wurden analysiert: Amid-, Amino-, heterocyclische Stickstoff-, Nitro-Verbindungen und Nitrile. Ähnlich wie R. Strebinger[8]) und Vl. Stanĕk und

[1]) Siehe vorige Seite, Fußnote 4. — [2]) Siehe vorige Seite, Fußnoten 3 und 4. — [3]) Arhiv za hemiju i farmaciju **1**, 188 (2927); Bull. soc. chim. de France (4) **43**, 910 (1928); vergl. diese Ztschrft. **107**, 58, 218 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 363 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **107**, 208 (1936). — [6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1590 (1897); vergl. diese Ztschrft. **40**, 611 (1901). — [7]) a. a. O. — [8]) Diese Ztschrft. **58**, 97 (1919).

T. Nemes[1]) findet der Verfasser zwei Klassen von Verbindungen: I. mit kleinerem oder fast theoretischem Sauerstoffverbrauch, als dem berechneten, II. mit größerem. Zu (I) gehören Amid- und Aminoverbindungen, zu (II) Nitro-, heterocyclische und Azokörper, Osazone, Hydrazone und Betaine.

Unter der Grundannahme, daß bei der vollständigen Verbrennung einer organischen Substanz 1. thermische Zersetzung der Substanz, 2. vollständige Oxydation der pyrolytischen Produkte stattfindet, setzt Kirner ad 1 folgendes voraus: Amid- und Aminogruppen werden während der thermischen Zersetzung aus dem Molekül abgespalten, entweder als Ammoniak[2]) oder als freie Amino- oder Iminoradikale, die sich dann mit dem während derselben Reaktion gebildeten Wasserstoff zu Ammoniak vereinigen. Aus Amiden oder Aminoverbindungen könnte der Stickstoff auch als Cyan und Cyanwasserstoffsäure abgespalten werden. Nitrile und heterocyclische Stickstoffverbindungen würden Cyan (und vielleicht Cyanwasserstoffsäure) liefern. Nitroverbindungen würden Stickstoffdioxyd, Cyan, möglicherweise auch Stickoxyd und Cyanwasserstoffsäure ergeben. Aus stickstoffhaltigen sekundären Verkokungsprodukten kann schließlich Stickstoff entwickelt werden. Ad 2: Die Oxydation der stickstoffhaltigen thermischen Zersetzungsprodukte durch den überschüssigen Sauerstoff im Verbrennungsrohr vom Maximum von etwa 600° an[3]) bis 181° würde nur Stickstoffdioxyd und Stickstoff liefern[4]). Das endgültige Verhältnis dieser beiden Stoffe wird vor allem eine Funktion der Stickstoffbindung im Molekül sein.

Ließ Kirner Stickstoffdioxyd durch ein gewogenes Mikroabsorptionsrohr streichen, das Bleisuperoxyd enthielt und auf etwa 185° gehalten wurde, so entsprach dessen Gewichtszunahme am besten der Gleichung $2\,NO_2 + 2\,PbO_2 = Pb(NO_3)_2 + PbO + \frac{1}{2}\,O_2$. Die Bildung von Bleinitrat konnte durch dessen Extraktion nachgewiesen werden[5]). Entsprechend obenstehender Gleichung wird gleichzeitig ein Atom Sauerstoff in Freiheit gesetzt, wenn 2 Mol. Stickstoffdioxyd mit dem Bleisuperoxyd reagieren. Dieses Sauerstoffatom muß bei der Berechnung des verbrauchten Sauerstoffs, demnach des Sauerstoffgehaltes der betreffenden organischen Verbindungen, berücksichtigt werden, was nach folgender Gleichung geschah:

$$2\,C_xH_yO_zN + nO_2 + 2\,PbO_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + Pb(NO_3)_2 + PbO.$$

(n = Anzahl der zur Aufstellung dieser Gleichung nötigen O_2-Moleküle).

[1]) Chem. Ztg. **56**, 285 (1932); diese Ztschrft. **95**, 244 (1933). — [2]) H. A. Taylor, Journ. Physical Chem. **34**, 2761 (1930). H. A. Taylor und H. E. Achilles, Journ. Physical Chem. **35**, 2658 (1931). H. A. Taylor, Journ. Physical Chem. **36**, 670 (1932). — [3]) Siehe vorst. Arbeit, Original. — [4]) S. Abe und R. Hara, Techn. Reports Tôhoku Imp. Univ. **7**, 1 (1927). R. Hara und H. Sinozaki, Techn. Reports Tôhoku Imp. Univ. **5**, 71 (1925). J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry VIII, S. 210 (1928). A. Richardson, Journ. of Chem. Soc. (London) **51**, 397 (1887). — [5]) Siehe M. Dennstedt und F. Hassler, Chem. Ztg. **33**, 133 (1909); vergl. diese Ztschrft. **50**, 309 (1911).

Bei Stoffen unbekannter Zusammensetzung ist der N-Gehalt gesondert zu bestimmen. Unter Verwendung der Verbrennungsdaten der ersten analysierten Substanz wurde für die I. Körpergruppe empirisch gefunden, daß sich Stickstoffdioxyd und Stickstoff vermutlich in einem Prozentverhältnis von 26:74 gebildet haben. Diese Zahlen ergaben, zusammen mit den Verbrennungsdaten, befriedigende Übereinstimmung 1. zwischen gefundenem und theoretischem Sauerstoffverbrauch, 2. zwischen gefundenem und theoretischem Sauerstoffgehalt der Substanz. Für die II. Körpergruppe gilt dasselbe bei einem Verhältnis von 59% Stickstoffdioxyd:41% Stickstoff (Tabellen und Einzelheiten im Original). Nach dieser Methode kann Sauerstoff in stickstoffhaltigen Substanzen direkt mit durchschnittlicher Genauigkeit von 0,2—0,3% bestimmt werden.

D. T. Gibson und Th. H. Caulfield[1]) finden bei Ausführung der mikrovolumetrischen Methoxylbestimmung nach F. Vieböck und Cornelia Brecher[2]), entgegen diesen Verfassern, daß bei Substanzmengen von 1—5 *mg*[3]) ein von der Absorptionsflüssigkeit stammender Blindwert merklich wird und durch verschiedene Umstände, sogar durch Belichtung, wesentlich erhöht wird. Außerdem verwenden Gibson und Caulfield eine Doppelabsorptionseprouvette nach H. Lieb[4]), lösen das vorgelegte Brom in 20%iger Kaliumbromidlösung statt in Eisessig und halten es für nötig, die Kaliumacetatmenge beträchtlich zu erhöhen und einen starken Schwefelsäureüberschuß zur Freimachung des Jods zu benutzen. (Bedenklich!) Die Absorptionsflüssigkeit wird geteilt: Die eine Hälfte wird vorgelegt, mit der anderen wird eine Blindtitration unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Vorlage und Blindwertgefäß tauchen in Eiswasser. Die Absorptionsflüssigkeit wird anstatt mit Wasser mit möglichst wenig gesättigter Natriumbicarbonatlösung[5]) in die Kaliumacetatlösung gespült. Die Natriumthiosulfatlösung ist 0,02 n. Die Tabelle im Original enthält Analysenresultate von Glucosiden mit zahlreichen verschiedenen Substituenten oder mit vielen CH_3-Gruppen.

Die volumetrische Abänderung der Preglschen Halogen-Mikroverbrennungsmethode für organisch gebundenes Jod von P. L. Kirk und K. Dod[6]) stellt eine Kombination des 1. Teiles der Mikrojodbestimmung nach F. Pregl[7]) (Verbrennung) und einer Modifikation der volumetrischen Bestimmung organischen Jods nach E. C. Kendall[8]) dar. Die Verbrennung unterscheidet sich von der Preglschen nur darin, daß das Perhydrol bei der Ausspülung des Rohres

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1935, S. 1419. — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 3207 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 137 (1932). — [3]) Die von F. Vieböck und Cornelia Brecher anstandslos analysiert werden! (Anm. des Ref.). — [4]) In F. Pregl, a. a. O., S. 206 (1930); siehe auch A. Kirpal und Th. Bühn, Monatsh. f. Chem. **36**, 853 (1915); vergl. diese Ztschrft. **58**, 369 (1919). — [5]) Geradezu unrichtig! (Anm. des Ref.). — [6]) Mikrochemie **18**, 179 (1935). Sehr ähnlich J. L. Goldberg, Mikrochemie **14**, 161 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. **100**, 431 (1935). — [7]) a. a. O., S. 131 ff. (1930). — [8]) Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 894 (1912); Journ. of Biol. Chem. **19**, 251 (1914); vergl. diese Ztschrft. **54**, 271 (1915); weiteres Schrifttum im Original.

weggelassen wird. Man versetzt die Endflüssigkeit mit 2 *ccm* Eisessig. Nun fügt man in der Kälte etwas Brom zu und schüttelt bis zur gleichmäßigen Braunfärbung der Lösung; erst dann erhitzt man kurz zum Kochen. Nach Zusatz von wenig Salicylsäure (besser Phenol) fügt man 2 *ccm* 10 n-Schwefelsäure, 2 *ccm* Kaliumjodidlösung hinzu und titriert das freigemachte Jod mit etwa 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung (Tabelle im Original). P. Haas.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Bier und dessen Ausgangsstoffen. E. Schild und K. P. Rath[1]) haben physikalische und chemische Untersuchungen verschieden gelöster Malze vorgenommen. U. a. wurde die Differenz zwischen der Extraktionsausbeute von Feinmehl und Grobschrot sowie von Grobschrotkochmaische und Malzaufschluß nach Graf bestimmt; ferner wurden in Kaltwasserauszügen der Tanninstickstoff nach Fink, das Stickstoffadsorptionsvermögen von kolloidalem Aluminiumhydroxyd, der assimilierbare Stickstoff und der Wuchsstofffaktor nach Nielsen ermittelt. Schließlich wurde noch die Viscosität der auf 3% eingestellten Auszüge festgestellt. Eindeutige Zusammenhänge mit dem Lösungsgrad wurden nicht gefunden. Der Wuchsstofffaktor war nicht nur vom Wuchsstoffgehalt, sondern auch von der Menge der Hefeaussaat abhängig. Die Viscosität gut gelöster Malze lag im Durchschnitt niedriger als diejenige schlecht gelöster Malze.

Zur Bestimmung von Tryptophan in Bierwürzen haben E. Schild und F. Stricker[2]) die Voisinetreaktion, die auf der Einwirkung schwach nitrithaltiger Salzsäure in Gegenwart von etwas Formaldehyd auf Aminosäuren beruht, herangezogen. An Stelle von Formaldehyd verwenden die Verfasser nur p-Dimethylaminobenzaldehyd, wodurch noch sehr geringe Mengen Tryptophan in Würze und Bier erfaßt werden können.

Ph. P. Gray und I. M. Stone[3]) beschreiben eine Methode zur Kohlendioxydbestimmung in Bier und kohlensauren Getränken. Die Flasche wird unter geringstem Schütteln über Nacht auf 0° gekühlt. Dann versetzt man mit Kieselgur und zur Verhütung des Schäumens mit Hexylalkohol und treibt die Kohlensäure mit einem Luftstrom und schließlich in der Wärme aus. Die Kohlensäure wird in Alkalilösung aufgefangen und der Überschuß an Alkali zurücktitriert.

W. Siebenberg und W. S. Hubbard[4]) beschreiben eine Methode zur Bestimmung von Eisen in Bier, bei der man das Bier in einer Quarz-

[1]) Chem. Ztg. **60**, 938 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **60**, 938 (1936). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **19**, 162 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3930 (1936). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **29**, 489 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3485 (1936).

schale verascht, die Asche mit Salzsäure auszieht, die Fremdmetalle (Cu, Pb, Sn) durch Schwefelwasserstoff abscheidet, das Eisen vom Nickel als Phosphat abtrennt und colorimetrisch mittels Kaliumferrocyanids bestimmt.

G. Nowak und C. Enders[1]) haben verschiedene Methoden zur Bestimmung von Wasser in Gerste, Malz und Hopfen einander gegenübergestellt. Es ergab sich, daß eine absolute Wasserbestimmung wegen der stets vorliegenden verschiedenen Arten der Wasserbindung nicht möglich ist. Durch Verwendung eines Faktors bei der Wasserbestimmung durch Trocknen bei 105° und in Gegenwart von Phosphorpentoxyd läßt sich der wirkliche Wassergehalt ermitteln.

Mechanische und calorimetrische Trübungsmessungen im Bier hat H. Schoberth[2]) vorgenommen. Der Verfasser bestimmt den Punkt, bei dem mit 50% Wasser verdünntes Bier in der Durchsicht klar wird, indem er die Schichtdicke um je 2 *cm*, dann schließlich auf 1 und 0,5 *cm* vermindert. Weiterhin prüft er, wann 5 *ccm* Bier nach Zusatz von Wasser (2, 4, 6 ... *ccm*) die Trübung verlieren. Um Eiweißtrübungen, die durch Wärmezufuhr oder Entzug zum Verschwinden gebracht werden, zu messen, beobachtet der Verfasser das in einem cylindrischen Gefäß im Wasserbad bei 50—60° R befindliche Bier und berechnet die zugeführte Wärmemenge nach einer Formel.

C. Enders[3]) weist darauf hin, daß Würzen bei der Farbbestimmung mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach Lange wegen ihres hohen Kolloidgehaltes zu hohe Absorptionswerte liefern, so daß eine objektive Farbbestimmung durch Absorptionsmessung nicht möglich ist.

R. Strohecker.

Untersuchung von Gemüse, Obst, Gemüsekonserven, Pilzen. H. Serger und G. Lüchow[4]) haben sich mit der Grünung von Gemüse- und Obstkonserven sowie mit den Methoden des Nachweises befaßt. Sie empfehlen drei colorimetrische Methoden, eine elektrolytische und eine gewichtsanalytische Methode: 1. Methode nach R. Biazzo: Man verascht 5 *g* Substanz und nimmt die Asche in wenig Salzsäure (1 : 1) auf; dann wird eingedampft, wieder mit Wasser aufgenommen und im Schütteltrichter auf 200 *ccm* gebracht. Man macht alkalisch, dann schwach essigsauer, setzt einige Tropfen Pyridin sowie konz. Rhodankaliumlösung zu und schüttelt mit 15 *ccm* Chloroform die entstandene Verbindung $Cu(Py)_2(CNS)_2$, die sich mit grüner Farbe löst, aus. Als Vergleichsstandardlösung verwendet man eine Lösung von 0,1964 *g* Kupfersulfat im Liter. 2. Methode nach Serger: 100 *g* Substanz werden innerhalb von 20 min in einer Quarzschale verascht. Die Asche wird handwarm mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1 + 9) und nach Aufhören der Gasentwicklung mit 30 *ccm* Wasser versetzt. Man erwärmt 15 min auf

[1]) Tages-Ztg. Brauerei **34**, 323 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 202 (1936). — [2]) Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **76**, 369 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 886 (1936). — [3]) Wochenschrft. f. Brauerei **53**, 131 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1631 (1936). — [4]) Chem. Ztg. **60**, 762 (1936).

dem Wasserbad und filtriert nach dem Erkalten unter Nachwaschen mit 2mal je 25 *ccm* Wasser. Das auf 10 *ccm* eingedampfte Filtrat wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt, in einen 100 *ccm*-Cylinder filtriert und auf 100 *ccm* aufgefüllt. In einen zweiten Cylinder gibt man 15 *ccm* Ammoniak und 70 *ccm* Wasser. Man setzt nunmehr 0,5%ige $CuSO_4$-Lösung bis zur Farbgleichheit zu, füllt dann die Standardlösung auf 100 *ccm* auf und bringt durch weiteren Zusatz von 0,5%iger Kupfersulfatlösung die Flüssigkeiten auf den gleichen Farbton. 1 *ccm* Kupferlösung = 0,000126 Cu. 3. Methode nach A. Hanak[1]): Das Verfahren wird zweckmäßig im Original nachgelesen, desgleichen 4. die elektrolytische Kupferbestimmung[2]). 5. Gewichtsanalytische Bestimmung: 100—150 *g* Substanz werden unter Zusatz von Soda verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure aufgenommen und heiß filtriert. Der Rückstand wird nochmals verascht und ausgezogen. Das Kupfer wird dann mittels Schwefelwasserstoffs gefällt, der Niederschlag nochmals nach der Filtration in Salpetersäure gelöst und die Fällung wiederholt. Das Kupfer wird dann als Sulfür oder Rhodanür bestimmt.

Eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in Blattgemüsen mit Diphenylthiocarbazon beschreibt W. O. Winkler[3]). Das Verfahren beruht darauf, daß in Gegenwart von Quecksilber in saurer Lösung die grüne Farbe der Dithizon-Chloroformlösung in Hellorangegelb umschlägt. In dem sich bildenden Komplex entspricht 1 *mg* Hg 2 *mg* Dithizon. Das störende Kupfer kann durch Jodkalium aus der Lösung ausgezogen werden. In saurer Lösung kann Quecksilber bei Gegenwart von Jodiden nicht mit Dithizon ausgezogen werden; das Ausziehen gelingt aber in ammoniakalischer Lösung, in der auch das Quecksilber titriert werden kann. In saurer Lösung kann das Quecksilber bei Gegenwart von Jodiden durch Diäthyldithiocarbamat und Chloroform ausgezogen werden. Bei Abwesenheit störender Stoffe wird das Quecksilber zu 100% wieder gefunden. Bei Anwesenheit solcher Stoffe lag die Abweichung innerhalb 0,005 *mg* Hg.

Z. I. Kertesz[4]) bestimmt die Qualität von grünen Erbsenkonserven mit Hilfe der in Alkohol unlöslichen Trockenmasse. Weniger geeignet sind die in Wasser unlösliche Trockenmasse und die Gesamttrockenmasse.

Eine Methode zur Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Schwefelverbindungen und zur Bestimmung der Schärfe in Zwiebeln beschreibt H. Platenius[5]): 500 *g* von in 0,5 *cm* dicke Stücke geschnittenen Zwiebeln werden in einem kurzhalsigen 2 *l*-Rundkolben mit 100 *ccm* konz. Salzsäure und 250 *ccm* Wasser versetzt. Aus einem bis zum Flüssigkeitsrande reichenden Ölbad destilliert man durch einen schrägen

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **59**, 511 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 387 (1931). — [2]) J. W. Springer, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **58**, 651 (1929); vergl. diese Ztschrft. **83**, 141 (1931). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 638 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1082 (1936). — [4]) New York State agr. Exp. Stat. Techn. Bull. **1935**, Nr. 233; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3934 (1936). — [5]) Journ. agr. Res. **51**, 847 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3597 (1936).

Trichter in einen 1 *l*-Kolben als Vorlage, der 5 *ccm* Br_2 und 5 *ccm* Wasser enthält. Diese Vorlage ist mit einer zweiten Vorlage und diese mit einem Lauge enthaltenden Absorptionsgefäß verbunden. Das Ölbad wird auf 122—124° erhitzt. Man hält 3 Stdn. auf dieser Temperatur, wobei etwa 200 *ccm* Destillat übergehen. Nach dem Abkühlen des 2 *l*-Kolbens gibt man 500 *ccm* Wasser und 300 *g* Natriumchlorid zu und neutralisiert unter Umschwenken mit 50%iger Natronlauge in 10 *ccm*-Anteilen. Nachdem man mit dem Kühler wieder verbunden hat, destilliert man bei einem 135—145° heißen Ölbad 800 *ccm* innerhalb 1 Stde. über. Man spült den Kühler nach und läßt über Nacht verschlossen stehen. Dann dampft man auf 300 *ccm* ein und filtriert. Nach Zusatz von 10 *ccm* Br_2 erhitzt man zur Vertreibung des Bromüberschusses und versetzt noch heiß mit 10 *ccm* 10%iger Bariumchloridlösung. Man läßt 10 min kochen und dann über Nacht stehen. Das gebildete Bariumsulfat wird abfiltriert.

Bei der Bestimmung von Kupfer in Lebensmitteln hat A. A. D. Comrie[1]) beobachtet, daß bei der Veraschung der Substanz in Quarzschalen mit rauher Oberfläche Kupferverluste auftreten, wenn mit etwas Schwefelsäure entsprechend der Vorschrift von N. D. Sylvester und L. H. Lampitt[2]) verascht worden ist. Bei neuen Quarzschalen mit glatter Oberfläche werden wesentlich geringere oder keine Kupferverluste festgestellt. Auch die Verwendung von Magnesiumnitrat an Stelle der Schwefelsäure führt nicht zu Kupferverlusten. In diesem Fall ist ein nachträglicher Zusatz von Ammoniumcitrat zur Lösung notwendig, um das Magnesiumphosphat in Lösung zu halten.

Margarethe Oakley und J. C. Krantz[3]) haben die Pufferkapazität des Tomatensaftes zu seiner Untersuchung herangezogen. Durch Wasserzusatz wird die Pufferkapazität gegenüber Alkali herabgesetzt, so daß dieser Wert u. U. zum Nachweis eines Wasserzusatzes verwendet werden kann. Die Pufferkapazität gegenüber starker Säure wird durch Wasserzusatz nicht merklich beeinflußt.

W. E. White[4]) hat Dithizon als Reagens zur Lösung und Bestimmung von Blei-Sprührückständen auf Früchten verwendet. Der Verfasser kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. In Gegenwart von Kaliumcyanid, Ammoniak und Citronensäure in wäßriger Lösung wird Blei von der Oberfläche der Früchte mittels einer Lösung von Dithizon in Chloroform abgelöst. Hierzu sind 2—6 Waschungen der Früchte notwendig. Bei Gegenwart von Blei verändert sich die Farbe des Dithizons. Irgendwelche Störungen der Reaktion sind nicht beobachtet worden. Eine gelegentlich auftretende Trübung, die auf suspendierte Substanz zurückzuführen ist, stört die colorimetrische Bestimmung nicht.

Die Genauigkeit der Bestimmung von Blei und Arsen auf Äpfeln haben D. E. H. Frear und W. S. Hodgkiss[5]) nachgeprüft.

[1]) Analyst **60**, 532 (1935). — [2]) Analyst **60**, 376 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 149 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 205 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 231 (1936). — [5]) Journ. agr. Res. **52**, 639 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3940 (1936).

Bei der Bestimmung von Blei und Arsen in Spritzrückständen können Fehler durch schlechte Probeentnahme und ungenaue Analyse entstehen. Die photoelektrische Methode zeigte beim Vorliegen von 0,4 *mg* Blei $\pm$0,0028 *mg* Fehler. Im allgemeinen ist die Bleibestimmung genauer als die Arsenbestimmung. Die Fehler betragen im ersten Fall 6,8%, im zweiten Fall 7,4%.

L. H. Dawsey[1]) hat sich mit der Bestimmung von schwach raffinierten Mineralölen auf der Blattoberfläche nach der Spritzung befaßt. Der Verfasser hat 100 Blattstücke (30 *mm* im Quadrat) mit Äther extrahiert. Außer Mineralölen gehen hierbei Blattwachs und Chlorophyll in Lösung. Das Wachs wird durch Ausfrieren entfernt, der Abdampfrückstand der wachsfreien ätherischen Lösung wird in kalibrierter Babcockflasche mit 5—6 *ccm* Salpetersäure behandelt; dann wird bei 50° zentrifugiert. Nach Abscheidung der nitrierten Verunreinigungen wird die Mineralölmenge abgelesen.

Mit der Bestimmung von Borsäure in Dörrobst hat sich W. B. Brown[2]) befaßt. Vorgeschlagen wird folgende Methode: 25 *g* zerkleinerte Substanz werden in einer Porzellanschale mit 10 *ccm* 2 n-Natronlauge durchfeuchtet, eingedampft und verkohlt. Die kalte Asche wird mit 2 n-Salzsäure und 10—15 *ccm* heißem Wasser versetzt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt man das Kohlendioxyd. Man filtriert hierauf in einen 100 *ccm*-Kolben und wäscht mit heißem Wasser aus, bis 50 *ccm* Filtrat erhalten werden. Filter und Rückstand werden mit 20 *ccm* Kalkwasser alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Die weiße Asche wird in 2—3 *ccm* 2 n-Salzsäure gelöst und die erwärmte Lösung filtriert. Zu den im 100 *ccm*-Kolben vereinigten Filtraten gibt man 1 *ccm* 10%ige Calciumchloridlösung ($CaCl_2.6\,H_2O$) und 0,2 *ccm* 1%ige Phenolphthaleinlösung. Tropfenweise gibt man jetzt n-Natronlauge zu bis zur schwachen Rosafärbung. Nach Zusatz eines Alkaliüberschusses von 0,1 *ccm* n-Natronlauge wird zur Marke aufgefüllt und nach dem Mischen filtriert. 75 *ccm* des Filtrates werden in einem Erlenmeyerkolben (250 *ccm*) mit 0,1 *ccm* des Indikators „Sofnol Nr. 1" (1,2 *g* im Liter Alkohol) versetzt und mit n-Schwefelsäure angesäuert bis zur Rotfärbung. Man kocht dann 1 min auf und gibt jetzt 0,2 *ccm* Phenolphthaleinlösung zu. Hierauf titriert man mit 0,05 n-Natronlauge. Ist der Umschlag von „Sofnol Nr. 1" erreicht, liest man den Stand ab, setzt nunmehr 1 *g* neutralen Mannit zu und titriert bis zum Umschlagspunkt des Phenolphthaleins derart, daß eine Rosafärbung $\frac{1}{2}$ min bestehen bleibt. Zweckmäßig ist ein Blindversuch, der meist nur 0,1 *ccm* verbraucht. 1 *ccm* 0,05 n-Natronlauge entspricht 3,09 *mg* Borsäure (H_3BO_3). — 10 nicht mit Borsäure behandelte Proben von australischen Korinthen (currants) wiesen 130—180 *mg* im *kg* auf. 250 *mg* im *kg* war der höchste Wert, der beobachtet wurde. Englische Treibhaustrauben enthielten 170 *mg* Borsäure im *kg* Trockenmasse.

[1]) Journ. agr. Res. **52**, 681 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3940 (1936). — [2]) Analyst **61**, 671 (1936).

Ch. S. Hanes[1]) bestimmt die Stärke in Pflanzen, insbesondere im Apfel, in folgender Weise: Die mit 70—80%igem Alkohol extrahierte Substanz wird mit verdünnter alkoholischer Salzsäure gekocht, wobei die native Stärke in lösliche Stärke übergeht. Diese wird mit heißem Wasser extrahiert und durch Behandlung mit β-Malzamylase in Maltose überführt. Bei Apfelstärke entspricht 1 *mg* Stärke 0,600 *mg* Maltose. Der gleiche Wert gilt für Kartoffelstärke.

G. Reif[2]) hat sich mit den Reaktionen der Lorchel befaßt. Empfohlen wird eine Reaktion mit Selenig-Schwefelsäure, eine solche mit Phosphorwolfram-Phosphormolybdänsäure und eine solche mit fuchsinschwefliger Säure. Nachstehend die Arbeitsweise: 10 *g* zerkleinerte, frische oder 1 *g* trockene Lorchel versetzt man mit 40 *ccm* Wasser, 10 *ccm* Natronlauge (10%ig) und 5 *g* Natriumchlorid sowie einigen Glasperlen. Man verwendet einen 500 *ccm*-Kolben und destilliert daraus mittels Destillationsaufsatzes 30 *ccm* mit kleiner Flamme ab. Zur Prüfung mit Selenig-Schwefelsäure werden 15 *ccm* des Destillates mit 15 Tropfen Reagens (0,5 *g* selenige Säure in 100 *g* konz. Schwefelsäure) 15 min auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Bei der Lorchel beginnt nach 5 min die Ausscheidung des roten Selens im Gegensatz zur Morchel, die keine Ausscheidung zeigt. Zur Prüfung mit Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure werden 3—4 *ccm* der mit Schwefelsäure gegen Lackmus neutralisierten Destillates auf 10 *ccm* verdünnt und nacheinander mit 0,5 *ccm* Salzsäure (10%ig) und 1 *ccm* Reagens versetzt. — Das Reagens wird aus 2,00 *g* Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 . 12\ H_2O$), 3,00 *g* Natriumwolframat, 0,05 *g* Molybdänsäure und 25 *ccm* Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbad hergestellt. Nach dem Abkühlen wird mit konz. Salpetersäure neutralisiert. — Nach Zusatz von Salzsäure und Reagens zum Destillat (s. o.) wird die Mischung bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Bei Lorcheldestillaten tritt schon beim Erhitzen oder später Violettfärbung auf, während Morcheldestillate farblos bleiben. — Bei der Prüfung mit fuchsinschwefliger Säure werden 3 *ccm* Destillat mit Schwefelsäure neutralisiert, dann mit 1, 2 oder 3 Tropfen konz. Schwefelsäure und nach dem Mischen mit 0,5 *ccm* fuchsinschwefliger Säure versetzt. Lorcheldestillate färben sich nach mehreren Stunden blauviolett, Morcheldestillate bleiben farblos. — Nach diesen Reaktionen zu urteilen müssen Lorcheldestillate stark reduzierende Stoffe enthalten.

R. Strohecker.

Verdickungsmittel. Mikroskopische Methoden zum Nachweis von Karayagummi, Traganth und Agar-Agar gibt J. D. Wildman[3]) an. Man gibt 1 Tropfen von Catsup (pikante Soße) auf einen Objektträger und vermischt mit 1—2 Tropfen Wasser. Bei 100facher Vergrößerung sind dann die Karayagummiteilchen als bewegliche Massen zu erkennen. Durch Chlorzinkjod wird die Cellulose der Zellen blau,

[1]) Biochemical Journ. **30**, 168 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4045 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 435 (1936). [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 637 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 891 (1936).

die Gummimasse grünlich gefärbt. Ähnlich verhält sich Traganth, nur sind die Teilchen gleichmäßiger, während sich Agar-Agar durch seine Rotfärbung mit Jod, seine Löslichkeit in siedendem Wasser und seine Gelbildung unterscheidet. Bei Mayonnaise und Salattunke werden 50 *g* mit 2 Raumteilen Alkohol geschüttelt. Nach Entfettung und Trocknung des Rückstandes nimmt man in kaltem Wasser auf, behandelt das Unlösliche mit 25 *ccm* Wasser in der Hitze und filtriert heiß. Vorhandene Stärke wird bei 65° mittels Malzextrakts verzuckert, darauf wird eingedampft, bis 1 Tropfen auf dem Objektträger erstarrt, und die Jodprobe ausgeführt. Bei eireicher Ware wird der Agar-Agar durch wiederholtes Ausfrieren ausgefällt. Auch bei Hühnerkonserven fällt man den Agar durch Gefrierenlassen aus und schließt dann die Jodprobe an. Ist neben Agar noch Gelatine vorhanden, so wird die Lösung gefroren, im Wasserbad bei 60° geschmolzen und dann zentrifugiert. Der ganze Vorgang wird nochmals wiederholt, der Rückstand mit Wasser zum Kochen gebracht und die Lösung nach Filtration geprüft. Unter Umständen (bei gelber Jodreaktion) muß das Verfahren nochmals wiederholt werden. Neben 5% Gelatine läßt sich noch 0,1% Agar nachweisen.

Mit der Bestimmung von „gebundenem" Wasser in Hydrosolen von Pektinsubstanzen nach der viscosimetrischen Methode hat sich T. K. Gaponenkow[1]) befaßt. Die Hydratationszahl, d. h. das von 1 *g* Trockensubstanz gebundene Wasser, wird nach einer Formel aus der Viscosität berechnet. Die Hydratationszahl ist für das Gelbildungsvermögen ausschlaggebend.

Über die Kennzeichnung von Pektinextrakten berichtet H. Eckart[2]). Nach der Behandlung des neuesten wissenschaftlichen Standes der Pektinchemie und der lebensmittelgesetzlichen Bestimmungen von Obstpektin und Obstgeliersäften werden ausführliche Analysen mitgeteilt. Nach den Erfahrungen des Verfassers besagen die spezifischen Gewichte der untersuchten Erzeugnisse nicht viel, da sie meist zwischen 1,07 und 1,15 liegen. Auch die Schwankungen im Trockensubstanz- und Extraktgehalt sind nur gering und durch den Eindickungsgrad bedingt. Die p_H-Stufe der Erzeugnisse ist meist auf das Gelieroptimum ($p_H = 3{,}5 — 2{,}7$) eingestellt. Dagegen deutet die titrierbare Säure unter Umständen auf vorhandene Pufferungsverhältnisse. Für die Bewertung der Pektinerzeugnisse scheint die Viscositätsbestimmung mit dem sehr exakten Höppler viscosimeter von größter Bedeutung zu sein, im Gegensatz zu der Calciumpektat-Methode, deren Ergebnisse nicht mit der Viscosität und der Zerreißfestigkeit parallel laufen. Die Viscositäten nach Höppler der verschiedenen Erzeugnisse schwankten zwischen 470,5 und 2771,6 Centipoise.

Einen Nachweis von Arsen in Gelatine nach der biologischen Methode empfiehlt M. Remenec[3]). 20 *g* Gelatine und 10 *g* Fructose, Glucose oder Saccharose, sowie 0,5 *g* Kochsalz und 0,5 *g* Fleischextrakt

[1]) Colloid Journ. (russ.) **1**, 327 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3375 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **71**, 428 (1936). — [3]) Chem. Listy Vědu Prumysl **30**, 96 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 242 (1936).

werden in 100 *ccm* Wasser gelöst. Man bringt auf einen p_H-Wert von 5,5 — 4,5, sterilisiert in Anteilen von je 6 *ccm* täglich 30 min während 3 Tagen. Danach impft man mit einer Kultur von Penicillium brevicaule und läßt im Thermostaten bei $23^0 \pm 1^0$ stehen. Tritt nach 3—4 Tagen Knoblauchgeruch auf, so sind in 6 *ccm* Gelatinelösung nicht unter 1×10^{-12} *g* Arsen enthalten. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. W. Fischbach. F. Neumüller.

Zwei Schnellmethoden zur Bestimmung von Trinitrophenol in technischer Pikrinsäure geben N. J. Ugnjatschew und D. A. Richter[1]) an.

Die erste Methode beruht auf der Bildung eines Quecksilberdoppelsalzes, welches sich nur mit Trinitrophenol und nicht mit Dinitrophenol bildet, und auf seiner volumetrischen Bestimmung. Die Bildung des Doppelsalzes verläuft nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_2(NO_2)_3OH + 2\,Hg(NO_3) = 2\,HNO_3 + 2\,[C_6H_2(NO_2)_3OHg].$$

Die zweite Methode beruht auf der Bildung eines Kupferdoppelsalzes und der jodometrischen Bestimmung des Kupferüberschusses.

Bei der ersten Methode löst man 2,5 *g* technische Pikrinsäure in einem 500 *ccm*-Meßkolben in etwa 200 *ccm* heißem Wasser. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf, entnimmt 50 *ccm* und titriert diese mit einer Lösung, die 20—25 *g* Mercuronitrat im Liter enthält und die man gegen reine Pikrinsäure eingestellt hat. Man titriert so lange, bis 1 Tropfen der Lösung, auf das Indikatorpapier gebracht, entweder keine Gelbfärbung mehr gibt oder einen braunen Fleck bildet. Das Indikatorpapier stellt man sich her durch Lösen von 10 *g* Natriumthiosulfat in 100 *ccm* Wasser und tropfenweise Zugabe einer 1%igen Silbernitratlösung unter Umrühren bis zur schwach braunen Färbung. Mit dieser Lösung tränkt man Filtrierpapier und bewahrt es nach dem Trocknen vor Licht geschützt auf. Bei der Titration ist noch zu beachten, daß man zuerst einige Tropfen der Mercuronitratlösung in die Pikrinsäurelösung gibt, bis sich unter Umrühren ein gelber, krystallinischer Niederschlag bildet, da die Reaktion im Anfang langsam verläuft. Die Mercuronitratlösung stellt man sich durch Auflösen von 20—25 *g* des 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Salzes in 300—500 *ccm* Wasser her; je 100 *ccm* Wasser säuert man mit 1—2 *ccm* 10%iger Salpetersäure an und füllt nach dem Auflösen zum Liter auf. Die Titerstellung führt man gegen eine 0,5%ige wäßrige Lösung von reiner Pikrinsäure in der oben angegebenen Weise aus. Die Versuche ergaben, daß die genannten Konzentrationen sich sowohl zur Titerstellung als auch für die Ausführung der Bestimmung am besten eignen. Eine zu schwache Mercuronitratlösung hinterläßt keinen deutlichen Fleck auf dem Indikatorpapier und zu schwache Pikrinsäurelösungen verlängern die Ausführung der Bestimmung und

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1062 (1935).

geben ungenaue Resultate. Die Dauer der Bestimmung beträgt 15 min und ihre Genauigkeit 0,5—0,7%.

Zur Ausführung der zweiten Methode benutzt man eine ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat. Dazu löst man 6—7 *g* chemisch reines Kupfersulfat in 300—500 *ccm* Wasser, setzt 200 *ccm* 10%iges Ammoniak hinzu und füllt zum Liter auf. Die Kupfersulfatlösung stellt man gegen eine Lösung von 1—1,5 *g* reiner Pikrinsäure in 500 *ccm* Wasser ein. 50 *ccm* der Pikrinsäure-Lösung versetzt man mit 2 *ccm* 10%igem Ammoniak und 25 *ccm* der Kupfersulfatlösung, schüttelt, filtriert vom Niederschlag ab, wäscht diesen mit 0,5%igem Ammoniak aus und bestimmt im Filtrat das Kupfer jodometrisch. Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag mit 5—10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure zersetzen und in dieser Lösung das Kupfer jodometrisch bestimmen. Von der technischen Pikrinsäure löst man 2,5 *g* im Liter und führt die Bestimmung in 50 *ccm* der Lösung, wie oben beschrieben, aus. Die dabei entstehende Verbindung besitzt 3 Mol. Krystallwasser und das Molekulargewicht 641,84. Ihre Formel lautet:

$$C_6H_2(NO_2)_3O \cdot Cu(NH_3)_4 \cdot 3\,H_2O.$$

W. Dehio.

Feuerfeste Materialien. Zur Bestimmung der thermischen Widerstandsfähigkeit von feuerfesten Materialien haben E. K. Keler und A. I. Sacharow[1]) die Methoden zur Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit von feuerfesten Stoffen nach der russischen Norm O. S. T. 5039 und nach Keler verglichen. Die erste Methode besteht darin, daß die Probe im elektrischen Muffelofen 50 min auf 850° erhitzt und danach in Wasser von Raumtemperatur abgeschreckt wird. Dies wird wiederholt, bis die Probe durch Absplitterung 20% ihres Gewichts verloren hat. Die Zahl der hierfür erforderlichen Abschreckungen ist ein Maß der Temperaturbeständigkeit. Die Methode von Keler benutzt zur Bestimmung der durch Abschrecken erfolgenden Gefügelockerung die Änderung der Bruchfestigkeit der abgeschreckten Probe. Die Probe wird 15 min auf 850° C erhitzt, sodann frei aufgestellt und der Abkühlung durch die umgebende Luft überlassen. Nach zweimaligem Abschrecken wird die Biegefestigkeit der Probe gemessen. Der Festigkeitsverlust in Prozent dient als Maß für die Temperaturwechselbeständigkeit. Die Prüfung von zehn verschiedenen feuerfesten Massen und die Gegenüberstellung der erhaltenen Werte mit den Werten für Porosität und mechanische Festigkeit in frischem Zustand hat ergeben, daß eine Beziehung zwischen diesen Werten und denen für Temperaturwechselbeständigkeit bei keiner der Methoden zutage tritt. Dagegen paßt sich die Methode von Keler den aus der Praxis bekannten Temperaturbeständigkeitswerten einiger Massen gut an und hat vor den Verfahren nach O. S. T. 5039 den Vorzug schnellerer Ausführbarkeit und der Ersparnis von Heizmitteln und weiter den Vorzug, daß sie eine Gefügelockerung, die nicht mit Materialabsplitterung verbunden ist, erkennen läßt.

[1]) Feuerfeste Materialien (russ.) **2**, Nr. 8, 34 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 739 (1935).

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von keramischen Materialien und Produkten beschreibt J. Ostoschewski[1]): Etwa 10 *g* keramischen Materials übergießt man mit Alkohol, brennt diesen ab und wägt die abgekühlte Probe. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem Wassergehalt der Probe. Es empfiehlt sich, bei Massen mit Feuchtigkeitsgehalten unter 15% 20 *ccm* Alkohol in zwei Anteilen zu je 10 *ccm* abzubrennen. Bei Proben mit höherem Wassergehalt nimmt man 40 *ccm* Alkohol in drei Anteilen (15 + 15 + 10): zum gefundenen Feuchtigkeitsgehalt müssen 0,3% addiert werden, da die Methode um diesen Wert von genauen Bestimmungen im Durchschnitt abweicht. Genauigkeit der Methode $\pm 0{,}5\%$.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Brenngrades von Schamotte schildern D. N. Polubojarinow und O. N. Gratschewa[2]). Üblicherweise wird das Wasseraufnahmevermögen von Stückenschamotte ermittelt. Die Verfasser haben gefunden, daß diese Bestimmung an gemahlener Schamotte von bestimmter Korngrößenverteilung einfacher und genauer ausführbar ist. Die gemahlene Schamotte wird in drei Korngrößefraktionen (5—2 *mm*, 2—0,5 *mm*, $< 0{,}5$ *mm*) zerlegt, die im Verhältnis von 2:1:2 miteinander vermischt werden. Von diesem Gemisch wird das Schüttgewicht für lose aufgeschüttetes Material bezw. für durch Aufstoßen des Gefäßes verdichtetes Material bestimmt. Zur Bestimmung dient ein Standgefäß von 1 *l* Inhalt. Das Schütteln des Gefäßes wird auf einer Rüttelmaschine (für Siebanalysen) ausgeführt. An dem gleichen Material wird die Wasseraufnahme durch Zutropfenlassen aus einer Bürette und Bestimmen des ersten sichtbaren Flüssigkeitsspiegels bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß die Werte für lose und feste Schichtung und Wasseraufnahme parallel zueinander in Abhängigkeit vom Brenngrad verlaufen und mit den für Stückenschamotte gefundenen Daten übereinstimmen. Zur Schnellbestimmung des Brenngrades kann mit genügender Sicherheit das lose Schüttgewicht benutzt werden, wenn das Mittel aus drei bis vier Einzelmessungen genommen wird. Die Ausführung einer solchen Messung dauert etwa 1 Stde.

Über Schnellbestimmung der Porosität von Schamottescherben berichtet W. Streletz[3]). Die übliche Vorschrift lautet dahin, daß die Scherben 4 Stdn. in siedendem Wasser und danach 24—48 Stdn. in kaltem Wasser liegen sollen. Der Verfasser zeigt, daß eine 30 min dauernde Behandlung in siedendem Wasser und anschließend ein 3—4 min dauernder Aufenthalt in kaltem Wasser fast genau die gleichen Werte ergibt. Auch durch Evakuieren der Proben im Exsiccator und Eintauchen in Wasser lassen sich schnell genaue Werte erzielen; jedoch ist die Siedemethode für Betriebszwecke bequemer.

Eine ähnliche Schnellmethode zur Bestimmung der Porosität von feuerfesten Materialien schildern A. I. Scharfstein und

[1]) Feuerfeste Materialien (russ.) **1**, Nr. 7, 40 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3104 (1934). — [2]) Feuerfeste Materialien (russ.) **2**, 40 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 770 (1935). — [3]) Feuerfeste Materialien (russ.) **2**, Nr. 9, 43 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2263 (1935).

E. I. Cheifetz[1]): Die zu untersuchende Probe wird 20—30 min in einem Trockenschrank auf 110—115° C erhitzt, schnell in kaltes, destilliertes Wasser geworfen und in diesem 30—40 min lang gekocht. Nach Abkühlen wird die Probe mit einem nassen Tuch abgewischt und gewogen. Das Volumen der Probe bestimmt man am bequemsten mit einer Senkwaage durch Bestimmung des Gewichtsverlustes in Wasser.

K. Fresenius.

Eine Übersicht über Methoden zur Prüfung von Sanden zur Herstellung von Gegenständen aus Kalksandmassen haben W. W. Ssurowzew und A. S. Rasorenow[2]) zusammengestellt. Sie berichten über die physikalischen, chemischen und technologischen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung von Farbe, mineralogischer Zusammensetzung, Körnung, Tongehalt, Schüttgewicht, Dichte, Korngestaltung, Gehalt an Kieselsäure, Eisenoxyd + Tonerde, Ätzkalk, Magnesia, Alkali, Glühverlust, Gehalt an organischen Stoffen, günstigste Probenherstellung und physikalisch-mechanische Eigenschaften der erhaltenen Proben.

K. Fresenius.

Zur Zinkbestimmung in Böden haben H. M. Boggs und A. O. Alben[3]) folgenden Arbeitsgang vorgeschlagen. Der Aufschluß der Probe (2×5 *g*) geschieht durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat, dessen Menge sich nach der Menge an Calcium und an organischer Substanz richtet. Man löst die Schmelze in 250 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Salzsäure, dampft die Lösung auf ungefähr 100 *ccm* ein und filtriert die Kieselsäure und einen großen Teil des Gipses ab. Filtrat und Waschwässer dampft man auf ein Volumen von 100—150 *ccm* ein, bringt die Lösung durch Zusatz von 5 n-Natronlauge auf eine Säurekonzentration von 0,4 n und leitet dann Schwefelwasserstoff 10—15 min in die kalte Lösung ein. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten 0,4 n-Salzsäure ausgewaschen. Das etwa 250 *ccm* betragende Filtrat versetzt man mit 25 *ccm* Pufferlösung und 2,5 *ccm* Bromphenolblau-Lösung und titriert mit 5 n-Natronlauge auf Grau. Die Pufferlösung enthält in 2500 *ccm* 650 *g* Ammonsulfat, 500 *g* Citronensäure, 200 *ccm* 90%ige Ameisensäure und 500 *ccm* konz. Ammoniak. Die Indikatorlösung stellt man sich her durch Auflösen von 1 *g* Bromchlorphenolblau oder Bromphenolblau in 28,5 *ccm* 0,1 n-Natronlauge und Auffüllen auf 2500 *ccm*. Nach der Titration gibt man zur Lösung 1 *ccm* einer 5%igen Talkumsuspension und leitet ½ Stde. lang kräftig Schwefelwasserstoff ein. Der abfiltrierte Niederschlag wird mindestens 4mal mit Schwefelwasserstoffwasser, welches 4 *ccm* 90%ige Ameisensäure im Liter enthält, und einmal mit reinem Wasser ausgewaschen. Den in 30 *ccm* n-Salzsäure gelösten Niederschlag bringt man in einen 100 *ccm* Meßkolben und füllt zur Marke auf. Zur Zinkbestimmung bringt man 10—25 *ccm* dieser Lösung in einen Neßler-Cylinder, fügt so viel Säure hinzu, daß ein Säuregrad,

[1]) Feuerfeste Materialien (russ.) **2**, Nr. 11, 24 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2263 (1935). — [2]) Baumaterialien (russ.) Nr. 1, 34 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2720 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 97 (1936).

der 15 *ccm* n-Salzsäure entspricht, erhalten wird, verdünnt mit Wasser auf 45 *ccm*, gibt schließlich 5 *ccm* 0,05%ige Ferrocyankaliumlösung hinzu und vergleicht mit in gleicher Weise hergestellten Standardlösungen. Zu saurem und neutralem Boden in verschiedenen Phasen des Verfahrens zugesetztes Zink (1 *mg*) wurde wiedergefunden. In sechs Böden verschiedener Herkunft (p_H 4,25—8,40) nach dieser Methode ausgeführte Zinkbestimmungen ergaben für 10 *g* der Probe als niedrigsten Gehalt 0,04 *mg* und als höchsten 0,83 *mg*. W. Fischbach.

Fischmehl. Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Wassergehaltes in Fischmehlen haben F. Haun und F. W. Müller[1]) ausgeführt. Die Wasserbestimmung in Fischmehlen ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, die in der Hauptsache darin bestehen, daß die Proben einerseits sehr grob und ungleichmäßig sind, anderseits leimähnliche Bestandteile enthalten, die das Wasser sehr schlecht abgeben. Eine Zerkleinerung der ursprünglichen Substanz ist nicht durchführbar, da die Proben das Mahlwerk verkleben, wobei eine Erwärmung auftritt, die wiederum zu Feuchtigkeitsverlusten führt. Um nun diesen Schwierigkeiten aus dem Weg zu gehen, haben die Verfasser folgende Methode vorgeschlagen: Man trocknet 50 *g* der Probe 2 Stdn. bei 100°, läßt über Nacht offen stehen und stellt den Wasserverlust fest. Hierauf wird die Substanz im Mörser zerkleinert und das Wasser in Durchschnittsproben durch 3stündiges Trocknen ermittelt. Aus diesen beiden Bestimmungen wird dann der Wassergehalt berechnet. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, daß während der Zerkleinerung Feuchtigkeit aufgenommen und erneut mitbestimmt wird. Ein weiterer Weg, den Feuchtigkeitsgehalt festzustellen, ist die Destillationsmethode mit Toluol oder Xylol. Hierbei können bedeutend größere Mengen der Probe (etwa 50 *g*) verwendet werden. Auch spielt bei dieser Art von Bestimmung der Feinheitsgrad keine so große Rolle, da die größeren Stücke während der längeren Erhitzung im Lösungsmittel aufgeweicht und von Fett befreit werden, so daß sie kein Wasser mehr zurückhalten können. Nach Ansicht der Verfasser gibt die Destillationsmethode die besten Resultate. Vergleiche zwischen den 3 Methoden haben gezeigt, daß die übliche Methode bedeutend niedrigere Werte gibt als das oben beschriebene Verfahren. Die Destillationsmethode liefert fast durchweg mittlere Werte.

Die Verfasser weisen nun noch darauf hin, daß das Aufbewahren der Probe in üblichen Mustertüten zu erheblichen Feuchtigkeitsverlusten führen kann. Eine Bestimmung des wahren Feuchtigkeitsgehaltes ist daher nur dann möglich, wenn die Proben aus sehr gut verschlossenen Gefäßen zur Untersuchung gelangen.

Untersuchungen über die Phosphatide der Fische haben O. Bähr und O. Wille[2]) ausgeführt.

1. Über den Phosphatidgehalt reiner deutscher Fischmehle. In neuester Zeit hat sich die Erkenntnis von der Wichtigkeit

[1]) Landw. Vers.-Stat. 118, 207 (1934). — [2]) Fischwirtschaft 7, 113, 129 (1931).

eines hohen Phosphatid- bezw. Lecithingehaltes in Nahrungs- und Genußmitteln immer mehr verbreitet. Im Gegensatz zu anderen Nahrungsmitteln ist jedoch über den Lecithingehalt von Fischfleisch in der Literatur noch sehr wenig berichtet worden, obwohl es in der Ernährung von Mensch und Tier eine sehr wichtige Rolle spielt. Die Arbeiten von Bähr und Wille, die in ihrer Ausführlichkeit nichts zu wünschen übrig lassen, stellen daher einen wichtigen Beitrag sowohl in wissenschaftlicher als auch in volkswirtschaftlicher Hinsicht dar. Die Verfasser geben zuerst einen Überblick über Eigenschaften, Vorkommen, Wert, Darstellung und Bestimmung der Phosphatide bezw. des Lecithins. Sodann folgt ein ausführlicher Bericht über den Lecithingehalt der Fischmehle im speziellen sowie eine Beschreibung der angewendeten Bestimmungsmethode. — Fischmehle sind an und für sich Abfallprodukte, obwohl mitunter auch ganze Fische zur Herstellung verwendet werden. Die Untersuchung erstreckte sich auf die für die Praxis wichtigsten Fischarten: Kabliau, Schellfisch, Seelachs, Rotbarsch, Katfisch und Lengfisch. Da eine Trennung dieser einzelnen Sorten bezw. des Abfalls hinsichtlich seiner Herkunft in den Fabriken nicht möglich war, so wurde das Untersuchungsmaterial selbst hergestellt. Dies geschah dadurch, daß 1. der in der üblichen Weise abgetrennte Kopf, 2. das in üblicher Weise abgetrennte Fleisch und 3. der gesamte Fisch nach gesonderter Wägung und Zerkleinerung im Trockenschrank bei einer 85° nicht übersteigenden Temperatur bis zur praktischen Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Die Bestimmung der Phosphatide erfolgte durch 2—3stündige Extraktion des so erhaltenen Materials mit einem Gemisch von 4 Teilen Benzol und 1 Teil Alkohol. Die gewonnenen Extrakte wurden nach Entfernen dieses Gemisches in Äther aufgenommen, filtriert und nach Verdampfen des Äthers unter Beigabe von 20 *ccm* einer 15%igen Natriumcarbonat- und 12%igen Kaliumnitratlösung verascht. Die Asche wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung filtriert und im Filtrat der Phosphor nach der von H. Neubauer und F. Lücker[1]) modifizierten Methode von N. v. Lorenz[2]) bestimmt. Die erhaltenen Phosphorwerte wurden wie üblich auf 3,94% Phosphor enthaltendes Eigelb-Lecithin umgerechnet. Aus den Lecithinwerten des Gesamtfisches (α) und des Fleisches (β) berechnet man unter Zugrundelegung der Prozente Trockensubstanz des Gesamtfisches (g), des Fleisches (f) und des Gesamtabfalls (a) sowie des prozentualen Anteils von Fleisch (F) und Abfall (A) des Gesamtfisches (G) nach der Formel

$$\gamma = \frac{\alpha \,.\, g \,.\, G - \beta \,.\, f \,.\, F}{a \,.\, A}$$

den Prozentgehalt des Lecithins im Abfall (γ). Die Verfasser geben sodann den Lecithingehalt (berechnet auf Trockensubstanz) der von ihnen untersuchten Fische bekannt.

Aus den Untersuchungen ist ersichtlich, daß Fischmehle einen Phosphatidgehalt von 0,90—4,11% haben und somit den Lecithin-

[1]) Diese Ztschrft. **51**, 161 (1912). — [2]) Landw. Vers.-Stat. **55**, 183 (1901); vergl. diese Ztschrft. **46**, 193 (1907).

gehalt von Pflanzensamen mit Ausnahme der Lupinen bedeutend übertreffen.

Fischart	Prozent Lecithin im Ges.-Fisch	Abfall	Kopf	Fleisch
Kabliau	2,26	2,35	2,18	2,18
Schellfisch	1,22	1,37	1,27	0,95
Seelachs	1,78	3,44	1,01	0,53
Rotbarsch	1,59	1,24	0,64	2,33
Katfisch	2,49	2,60	1,75	2,24
Lengfisch	1,03	0,90	1,03	1,23

Garnelengammel 4,11%
Garnelenschalen 3,41%.

Eine weitere Tabelle gibt über den Lecithin-, Protein-, Calciumphosphat-, Fett- und Kochsalzgehalt verschiedener Fischmehle Auskunft und da es sich um genau definierte Erzeugnisse handelt, so dürften die Zahlen für die allgemeine Beurteilung von Interesse sein.

Fischmehlart	Protein %	Fett %	Calciumphosphat %	Kochsalz %	Lecithin %
Schellfisch gesamt . . .	80,37	0,87	16,74	1,34	1,22
Kabliau gesamt	83,18	0,75	13,60	1,27	2,26
Seelachs gesamt	81,45	1,37	16,53	2,68	1,78
Rotbarsch gesamt . . .	68,93	9,17	19,44	1,41	1,59
Katfisch gesamt	77,54	6,79	12,76	1,41	2,49
Lengfisch gesamt . . .	83,81	1,24	12,24	1,11	1,03
Schellfischkopf	58,06	1,23	34,73	2,31	1,27
Kabliaukopf	65,97	2,00	25,86	2,69	2,18
Seelachskopf	63,60	1,41	28,96	1,98	1,01
Rotbarschkopf	53,78	12,12	28,87	1,66	0,64
Katfischkopf	67,53	7,96	20,62	2,39	1,75
Lengfischkopf	67,23	1,33	27,48	1,38	1,03

2. Über den Phosphatidgehalt von Seefischfleisch. O. Bähr und O. Wille[1]) haben in 4 Tabellen die Ergebnisse ihrer Untersuchungen zusammengestellt. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das rohe Fleisch von 15 wichtigen Seefischen 0,10—0,69% Lecithin in der wasserhaltigen Substanz und 0,53—2,73% in der Trockensubstanz enthält. Der Lecithingehalt von feuchtem Krabbenfleisch beträgt 1,11%, derjenige der Trockensubstanz 4,11%. Der Lecithingehalt des Seefischfleisches unterliegt gewissen Schwankungen, die in der Hauptsache durch Geschlecht, Reife, Alter und Fangzeit bedingt sind. Die Zubereitung

[1]) Fischwirtschaft 7, 129 (1931).

des Fischfleisches ist naturgemäß von gewissem Einfluß auf den Lecithingehalt, doch ist dieser Einfluß gegenüber den oben genannten Einwirkungen nicht so beträchtlich. F. Neumüller.

Über die Bestimmung von Strychnin im Strychningetreide hat J. Krauss[1]) nähere Angaben veröffentlicht. Eine titrimetrische Bestimmung von Strychnin, wie sie das Deutsche Arzneibuch für Drogen und Tinkturen vorschreibt, ist bei Strychningetreide nicht anwendbar, da hierbei das zum Färben des Getreides verwendete Fuchsin stört. Für genaue Bestimmungen kommt daher nur eine gewichtsanalytische Methode, wie sie J. König[2]) bereits beschrieben hat, in Frage. Da diese Methode jedoch ziemlich umständlich und auch ungenau ist, so hat der Verfasser versucht, das Verfahren zu vereinfachen und durch Erhöhung der Einwage die Fehlerquellen zu verringern. Nach dem im Original angegebenen Zahlenmaterial zu urteilen gibt die Methode gute Resultate.

Die *Arbeitsweise* ist folgende: 50,0 *g* des feingemahlenen Giftweizens wägt man in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben, tariert und wägt 150 *g* eines Gemisches von 250 *ccm* Äther und 150 *ccm* Chloroform hinzu. Gelangt etwas mehr von dem Gemisch in den Kolben, so wird das ganze Gewicht festgestellt. Jetzt mazeriert man mit 50 *ccm* eines Soda-Natronlaugengemisches (75 *ccm* Natronlauge, 15%ig, 425 *ccm* Na_2CO_3-Lösung, 10%ig, 500 *ccm* Wasser) und läßt verschlossen über Nacht stehen (am Tage öfters umschütteln). Am anderen Tage filtriert man durch ein trockenes Filter in einen tarierten Erlenmeyerkolben, wobei man rasch arbeitet und den Trichter mit einem Uhrglas bedeckt. Man ermittelt durch Wägung die Menge der Lösung und verdunstet auf dem Wasserbade ungefähr $^2/_3$ derselben. Den Rest filtriert man durch ein mit Chloroform angefeuchtetes Filter in einen kleinen Scheidetrichter, gibt 10 *ccm* 3%ige Salpetersäure und soviel Äther hinzu, daß die Äther-Chloroformschicht auf der Salpetersäure schwimmt, und schüttelt gut durch. Nachdem noch 2mal mit je 10 *ccm* 3%iger Salpetersäure durchgeschüttelt worden ist, werden die vereinigten Auszüge durch Erwärmen im Wasserbad von den Lösungsmitteln befreit, in ein Becherglas mit Marke bei 100 *ccm* filtriert und nachgewaschen. Man füllt bis etwa 15—20 *ccm* unterhalb der Marke auf, fügt 10 *ccm* 5%ige Silicowolframsäure zu und füllt bis zur Marke. Jetzt erhitzt man bis zum eben beginnenden Sieden, läßt über Nacht stehen, filtriert durch einen getrockneten, gewogenen, mit Asbest beschickten Gooch-Tiegel und wäscht 4mal mit je 1 *ccm* destilliertem Wasser aus. Der Tiegel wird nach dem Trocknen über freier Flamme geglüht, bis die rein gelbgrüne Farbe von $WO_3 \cdot SiO_3$ erscheint, und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Durch Multiplikation mit 0,516 erhält man das Gewicht des in der angewendeten Menge enthaltenen Strychninnitrates.

Da die Angaben über den Umrechnungsfaktor bei König und bei E. Abderhalden[3]) verschieden sind, so hat Krauss die Zahlen einer

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 946 (1931). — [2]) Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe II, 5. Aufl. (1923). — [3]) Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abtl. I, Chemische Methoden, Teil 9, Alkaloide, S. 311 (1921).

Nachprüfung unterzogen und kommt auf Grund von vier Bestimmungen zu einem Umrechnungsfaktor von 0,516. F. Neumüller.

Eine Methode zur Bestimmung von Gesamt- und gebundenem (D) Gossypol in Baumwollsamenmehl haben F. H. Smith und J. O. Halverson[1]) ausgearbeitet. Im Prinzip gleicht die Methode dem verbesserten Verfahren von F. E. Carruth[2]), das wie folgt ausgeführt wird: 50 *g* Substanz werden zur Entfettung mit Äther ausgezogen. Hierauf wird der Rückstand mit 100 *ccm* Anilin unter ständigem Rühren 5 min auf 110° erhitzt. Das Anilin wird sofort durch einen Büchner-Trichter abgegossen und das restliche Anilin mit Äther ausgewaschen. Das Anilin wird hierauf im Vakuum abdestilliert und im Rückstand das Gossypol mit 75 *ccm* Petroläther und 10 *ccm* Äthylenglykol gefällt. Der Niederschlag wird mit Petroläther, dann mit wenig Alkohol und endlich mit Wasser ausgewaschen. Die Verfasser weisen darauf hin, daß das in Baumwollsamenmehl enthaltene Gossypol in Äther kaum löslich ist, obwohl die isolierte Substanz leicht ätherlöslich ist. Hierbei dürfte der Einfluß des Pressens, der Hitze und der Feuchtigkeit eine Rolle spielen.

Die neue modifizierte Vorschrift lautet: 2 *g* einer durch ein 40-Maschensieb gebrachten Probe werden in einen porösen Filtertiegel von 25 *ccm* Inhalt gefüllt. Bei Bestimmung des Gesamt-Gossypols wird zur Entfettung 3 Stdn. mit Petroläther im Pickelapparat[3]) extrahiert. Soll das ätherlösliche Gossypol getrennt bestimmt werden, so wird 72 Stdn. mit Äthyläther extrahiert. Der Tiegel samt Inhalt wird getrocknet, dann in einen Pickelkolben gebracht und nach Zugabe von 5 *ccm* Anilin und 15 *ccm* 95%igem Alkohol 24 Stdn. im Pickelapparat extrahiert. Der Extrakt wird mit Äthyläther in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben gespült. (Einige Gossypolkrystalle, die an der Pickelflasche anhaften, werden mit Wasser in einen gewogenen Goochtiegel gebracht.) Alkohol und Äther werden im Vakuum abdestilliert; der Rückstand wird mit 7 *ccm* Äthylenglykol und 10 *ccm* Äthyläther versetzt und auf dem Wasserbad digeriert. Wenn der Äther zu sieden beginnt, gibt man in Abständen von je 3 min unter Schütteln je 0,5, 0,5, 1,5 und 2,5 *ccm* Wasser hinzu. (Diese Art des Fällens verhindert die Entstehung eines feinen Niederschlages, welcher schlecht zu filtrieren und auszuwaschen ist.) Dann wird vorsichtig 15—20 min digeriert und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wird durch einen gewogenen Goochtiegel filtriert und der Niederschlag zuerst mit 50%igem Alkohol, dann mit kleinen Mengen Petroläther und 5 *ccm* 95%igem Alkohol und schließlich 4mal mit Wasser ausgewaschen. Nun wird bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das ausgewogene Dianilingossypol, mit dem Faktor 0,775 multipliziert, ergibt das in der Substanz enthaltene Gossypol. Die Verfasser haben durch zahlreiche Beleganalysen die Brauchbarkeit ihrer Methode erwiesen. Sie fanden im Durchschnitt um 0,144% höhere Werte als nach der verbesserten Carruth-Methode und 95,9% der Theorie.

Den Einfluß der Feuchtigkeit auf die Extraktion von

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 319 (1933). [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 647 (1918). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. 65, 414 (1924/25).

Gossypol aus Baumwollsamenmehl mit Äther haben J. O. Halverson und F. H. Smith[1]) eingehend studiert. Dabei konnten sie feststellen, daß isoliertes Gossypol in wasserfreiem oder gewöhnlichem Äthyläther leicht löslich ist; dagegen kann aus trockenem Mehl mittels Äthers wenig oder gar kein Gossypol gewonnen werden. Dabei spielt es keine Rolle, ob das Mehl mit oder ohne Hitze getrocknet wurde. Es hat sich nun gezeigt, daß der Wassergehalt des Mehles auf die Löslichkeit des Gossypols in Äther einen großen Einfluß hat. An Hand von Versuchen haben die Verfasser festgestellt, daß die größten Ausbeuten bei einem Mehl von etwa 20% Feuchtigkeit erhalten werden und wenn dem Extraktionsäther etwas Wasser zugegeben wird (5 *ccm* Wasser auf 350 *ccm* Äther). Mehle, die auf diese Art extrahiert wurden, ergaben 2—10mal höhere Werte als Mehle, die im lufttrockenen Zustand der Extraktion unterworfen wurden. Ein bestimmter Unterschied zwischen gebundenem und ätherlöslichem Gossypol scheint demnach nicht zu bestehen, sondern nur durch den Einfluß des Wassers vorgetäuscht zu sein.

F. Neumüller.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin. W. Fischbach.

Quantitative Bestimmung der Citronensäure in biologischem Material. Als ein bedeutsames Produkt des intermediären Stoffwechsels wurde neuerdings die Citronensäure erkannt. Zu ihrer Bestimmung in biologischem Material stand bislang nur eine einzige Methode zur Verfügung, nämlich das Dehydraseverfahren von T. Thunberg[2]). Diesem Autor ist es gelungen, im Pflanzenreich spezifische Enzyme aufzufinden, welche die Citronensäure dehydrieren. Der Verlauf der Reaktion wird an der Entfärbung von Methylenblau verfolgt. G. W. Pucher, Caroline C. Sherman und H. B. Vickery[3]) schlagen nun eine rein chemische Methode der Citronensäurebestimmung vor.

Prinzip der Methode. Die Citronensäure wird mit Hilfe von Permanganat und Brom in Pentabromaceton umgewandelt. Das Pentabromaceton wird mit Petroläther ausgeschüttelt und mit wäßriger Natriumsulfidlösung behandelt. Die entstandene Färbung wird im Stufenphotometer gemessen. Durch Pyridinzusatz wird die Farbe stabilisiert. Genauigkeit der Methode $\pm$ 5%.

Erforderliche Reagenzien. 1. 50%ige Schwefelsäure. 2. Citronensäurestammlösung in n-Schwefelsäure. 1 *ccm* = 10 *mg* wasserfreie Citronensäure. 3. Bromwasser, gesättigte Lösung. 4. m-Kaliumbromidlösung: 11,9 *g* Bromkalium werden in 100 *ccm* destilliertem Wasser aufgelöst. 5. 1,5 n-Kaliumpermanganatlösung: 47,4 *g* Kaliumpermanganat werden in 1 *l* Wasser aufgelöst. 6. Natriumsulfid, 4%ig: 4 *g* krystallisiertes Natriumsulfid werden in 100 *ccm* Wasser aufgelöst. Die Lösung muß alle 2—3 Tage frisch hergestellt und vor dem Gebrauch zentri-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 320 (1933). — [2]) Biochem. Ztschrft. **206**, 109 (1929); vergl. diese Ztschrft. **95**, 86 (1933). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **113**, 235 (1936).

fugiert oder filtriert werden. 7. Ferrosulfatlösung: 20 *g* krystallisiertes Ferrosulfat werden unter Zusatz von 1 *ccm* konz. Schwefelsäure in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 *ccm* aufgefüllt. 8. Petroläther (Siedepunkt 35—50°). Das Produkt muß vor dem Gebrauch auf etwaigen Gehalt an Citronensäure untersucht werden. 9. Pyridin (Siedepunkt 112—117°), frisch destilliert. 10. 50%iges Pyridin: Gleiche Volumina von redestilliertem Pyridin und Wasser. 11. Wasserstoffsuperoxyd, 3%ige Lösung (zur Entfärbung). 12. Trichloressigsäure, 10%ige Lösung.

Ausführung der Bestimmung. Von der zu untersuchenden Lösung wird eine bekannte Menge (die nicht mehr als 1,0 *mg* Citronensäure enthalten darf) in einen 150 *ccm*-Glasbecher gegeben und mit Wasser auf 75 *ccm* aufgefüllt. Dann werden hinzugefügt: 3 *ccm* des Reagenses 1 und einige Quarzkörnchen; das Ganze wird etwa 10 min lang gekocht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur setzt man 3 *ccm* des Reagenses 3 hinzu und läßt 10 min stehen. Das Gemisch wird nun in ein 50 *ccm*-Zentrifugenglas übergeführt und zentrifugiert. Die wäßrige Schicht wird in einen birnförmigen 125 *ccm*-Scheidetrichter abgegossen, worauf 2 *ccm* vom Reagens 4 und 10 *ccm* Reagens 5 zugesetzt werden. Das Ganze wird 10 min stehen gelassen, wonach durch Zusatz der erforderlichen Menge vom Reagens 7 die Lösung entfärbt wird.

Extraktion des Pentabromacetons. Die Mischung wird mit 25 *ccm* Reagens 8 ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht abgegossen, der Petroläther mit 5—10 *ccm* Wasser einmal ausgewaschen und die Waschflüssigkeit zur wäßrigen Schicht hinzugefügt. Man bringt den Petroläther in einen zweiten Scheidetrichter und die wäßrige Lösung wieder in den ersten Scheidetrichter zurück. Hier wird die Extraktion mit einer neuen Portion Petroläther wiederholt. Die beiden Petrolätherauszüge werden vereinigt und darauf 4mal mit je 5 *ccm* Wasser gewaschen.

Photometrische Bestimmung des Pentabromacetons. Der so vorbehandelte Petroläther wird hintereinander zuerst mit 3, dann mit 2 und zuletzt mit 1 *ccm* des Reagenses 6 ausgeschüttelt, die Waschflüssigkeiten quantitativ in einen 10 *ccm*-Meßkolben gegeben, mit 3,5 *ccm* Pyridin versetzt und mit Reagens 10 bis zur Marke aufgefüllt. Unter Vorschaltung des Lichtfilters S 43 wird innerhalb der nächsten 30 min der Extinktionskoeffizient der Lösung in Pulfrichs Photometer bestimmt. Als Kontrolle dient Wasser. Zum Vergleich dient eine Eichungskurve von Lösungen, welche zwischen 0,1 und 1,0 *mg* Citronensäure enthalten.

Untersuchung von biologischem Material auf Citronensäure.

a) Harn. Vom menschlichen Harn genügen 0,2—1,0 *ccm*.

b) Blut. Zur Analyse werden etwa 10 *ccm* Blut verwendet. Dasselbe muß zuerst enteiweißt werden. 1 Teil Vollblut oder Plasma wird mit 9 Teilen einer 10%igen Trichloressigsäurelösung vermischt, umgerührt, 10 min stehen gelassen, dann filtriert oder zentrifugiert. Es darf nur frisch entnommenes Blut verwendet werden, da sonst die Citronensäure sehr rasch zersetzt wird.

c) Faeces werden mit Wasser vermischt und mit Schwefelsäure bis zum Umschlag von Kongorot angesäuert. Ein abgemessener Teil dieser Mischung wird mit dem gleichen Volumen 10%iger Trichloressigsäure versetzt. Zur Analyse gelangt $^1/_5$—$^1/_{10}$ der Tageskotmenge.

d) Tierisches Gewebe. Organ- oder Muskelgewebe wird mit Sand und mehreren Anteilen 10%iger Trichloressigsäure im Mörser verrieben. Ein aliquoter Teil des Filtrats, entsprechend etwa 10 *g* des ursprünglichen Gewebes, dient zur Analyse.

e) Pflanzliches Gewebe. Es gelingt zwar manchmal, die Citronensäure direkt in wäßrigen Pflanzenextrakten zu bestimmen, aber etwa vorhandene störende Nebenstoffe machen die Bestimmung unsicher. Deshalb ist die Herstellung eines ätherischen Auszuges empfehlenswert. Derselbe enthält die organischen Säuren, darunter auch die Citronensäure[1]). Ferner sollte bei Pflanzenmaterial die Entfärbung der Analysenflüssigkeit nicht mit Ferrosulfat (s. oben), sondern mit Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen werden. I. Abelin.

Quantitative Bestimmung des Bleies in tierischem Material.

a) Quantitative Bleibestimmung im Blute nach H. Kraft-Ström, K. Wülfert und O. Sydnes[2]). *Reagenzien.* 1) Konz. Schwefelsäure, bleifrei. 2) Kaliumnitrat, analysenrein. 3) 5%ige Ammoncitratlösung (Ammoncitrat, analysenrein). 4) 5%ige Cyankaliumlösung (Cyankalium, analysenrein). 5) Natriumhydrosulfit, gepulvert p. a. 6) Ammoniak, konz. p. a. 7) Ammoniak, verdünnt (1:200). 8) Dithizonlösung, 6 *mg* in 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, aufbewahrt unter wäßriger Natriumhydrosulfitlösung. 9) Destilliertes Wasser. 10) Stickstoff (Bombe). Das käufliche Dithizon muß nach Hellmut Fischer und Grete Leopoldi[3]) in folgender Weise gereinigt werden: 6 *mg* käufliches Dithizon werden in 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff gelöst; sodann wird die Lösung in einen Scheidetrichter übergeführt. Zu der Lösung werden etwa 40 *ccm* verdünntes Ammoniak zugesetzt; das Ganze wird 5 min kräftig geschüttelt. Das Dithizon geht in die ammoniakalische Lösung über, die gelbbraun wird, während die etwa vorhandenen Verunreinigungen, wie Metalldithizonate, oxydiertes Dithizon und andere im Tetrachlorkohlenstoff zurückbleiben. Die wäßrige Schicht wird mit 1 Tropfen konz. Salpetersäure (Lackmusprobe) neutralisiert oder schwach angesäuert und nochmals mit 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt. Das nun reine Dithizon geht in den Tetrachlorkohlenstoff über (der sich tief grün färbt) und ist nun vollkommen bleifrei. Die Lösung wird unter einer dünnen Schicht Wasser, dem einige Körnchen Natriumhydrosulfit zugesetzt sind, aufbewahrt.

Das zum Lösen der Reagenzien und Ausspülen der Gläser verwendete Wasser muß in einer Glasapparatur destilliert werden. Metalle jeder Art, besonders Metallkühler, sind zu vermeiden.

---

[1]) Vergl. hierzu G. W. Pucher, H. B. Vickery, A. J. Wakeman, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 140, 288 (1934). — [2]) Biochem. Ztschrft. **290**, 382 (1937). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 130 (1934).

Ausführung der Bestimmung. In einem absolut reinen, vorher ausgedämpften Glas, das mit einigen Krystallen Ammonoxalat beschickt ist, wird die Blutprobe aufgefangen. Davon gibt man 5 oder 10 *ccm* in einen Mikro-Kjeldahlkolben, setzt konz. Schwefelsäure zu (15 *ccm* je 10 *ccm* Blut) und erhitzt im Abzug bis zum Sieden. Nachdem das Wasser vollständig verdampft ist, fügt man einige Krystalle von Kaliumnitrat hinzu und wiederholt dieses Verfahren 3—4mal mit 5—10 min Zwischenpause. Nach dem Klarwerden wird weiter 30 min lang erhitzt, dann abgekühlt und so viel destilliertes Wasser (etwa 10 *ccm*) zugesetzt, daß alle im Kolben auskrystallisierten Salze gelöst werden. Nun wird die Lösung in eine kleine Porzellanschale übergeführt, der Kjeldahlkolben zweimal mit 2 *ccm* Wasser nachgespült und die Flüssigkeit in der Schale unter dem Abzug bis auf einige Tropfen eingedampft (Glühen ist zu vermeiden). Der Rückstand wird in 5 *ccm* Wasser unter Erwärmen und Umrühren mit dem Glasstab gelöst, 1 *ccm* 5%ige Ammoncitratlösung zugefügt, alles in den Scheidetrichter übergeführt und die Schale 2mal mit wenig Wasser nachgespült. Nun werden zugegeben: etwas konz. Ammoniak (Blaufärbung von Lackmus), 5 *ccm* 5%ige Cyankaliumlösung, eine Messerspitze Natriumhydrosulfit und 10 *ccm* Dithizonreagens. Der Scheidetrichter wird mit Stickstoff aus einer Bombe ausgeblasen, dann folgt wiederum die Zugabe einer Messerspitze voll Natriumhydrosulfit, Verschließen des Scheidetrichters mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel, kräftiges Schütteln während 5 min, Ablassen der Tetrachlorkohlenstoffschicht in einen zweiten Scheidetrichter, Zugabe von 10 *ccm* Ammoniak (1:200) und erneutes kräftiges Schütteln während 5 min. Bei Anwesenheit von Blei färbt sich die Tetrachlorkohlenstoffschicht rot. Die CCl_4-Schicht wird in die Photometerküvette (je nach Farbintensität zu 3,2 oder 1 *ccm*) abgelassen und in geschlossenem Zustande einige Minuten stehen gelassen, damit sich die Lösung vollständig klärt. Colorimetriert wird im Stufenphotometer mit reinem Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff in der Kompensationsküvette bei Benutzung des Filters S 53. Die Extinktion wird auf der Trommel abgelesen und der Extinktionskoeffizient berechnet. Die Bleimenge kann direkt aus der Kurve abgelesen werden.

Bei Bleibestimmungen im Serum wird wie bei Gesamtblut verfahren, nur fällt der Zusatz von Ammoncitrat und von Natriumhydrosulfit sowie das Füllen des Scheidetrichters mit Stickstoff weg.

Bei Untersuchung von Stuhl oder organischem Gewebe auf Blei wird eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Materials zur Trockne verdampft (Sandbad, 250°) und fein gepulvert. 0,1—0,5 *g* dieses Pulvers schließt man mit der 20fachen Menge konz. Schwefelsäure auf. Weiter wird genau wie bei der Untersuchung des Gesamtblutes verfahren.

Die Kontrollanalysen werden wie folgt ausgeführt: In einen Scheidetrichter bringt man eine bestimmte Menge Bleistandardlösung, macht die letztere mit etwas Ammoniak schwach alkalisch, setzt 5 *ccm* 5%iger Cyankaliumlösung und 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff hinzu (das Cyankalium bewirkt eine schnelle Trennung der beiden Schichten), schüttelt die Mischung im Scheidetrichter 5 min lang, läßt die (bei Gegenwart von

Blei) rotgefärbte CCl_4-Schicht in die Küvette abfließen und wartet 1 min, bis der Tetrachlorkohlenstoff klar ist. Dann folgt Messung im Stufenphotometer gegen eine Kompensationsküvette, welche mit reinem Wasser oder Tetrakohlenstoff gefüllt ist. Bei kleinen Bleimengen (0,5—5 γ) verwende man eine 3 *ccm*-Küvette. Der Extinktionskoeffizient wird bestimmt, indem man die abgelesene Extinktion durch die Küvettenlänge dividiert.

b) Quantitative Bestimmung des Bleies im Harn. Für die Bleibestimmung im Harn empfehlen F. Morton[1]) sowie J. R. Ross und C. C. Lucas[2]) ebenfalls die Anwendung von „Dithizon". Nach Ross und Lucas wird die quantitative Bleibestimmung im Harn wie folgt ausgeführt.

Erforderliche Reagenzien. Für alle nachfolgenden Lösungen und Operationen ist aus einem Pyrexglaskolben doppelt destilliertes Wasser zu verwenden. Lösung 1: Eisessig, zur Analyse. Lösung 2: 10%ige Citronensäure-Lösung. Lösung 3: Perchlorsäure, 72%ig. Lösung 4: Salzsäure, n und 6 n. Lösung 5: Ammoniak, konzentriert, n und 0,075 n (0,5%). Lösung 6: gesättigte Ammoniumoxalatlösung. (Auch festes Ammoniumoxalat kann verwendet werden.) Lösung 7: 10%ige Calciumchloridlösung. Lösung 8: Wasserstoffsuperoxyd, 30%ig. Lösung 9: gereinigter Tetrachlorkohlenstoff. Lösung 10: Dithizon, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Diese Lösung wird wie folgt hergestellt. Etwa 4 *mg* des im Handel befindlichen Dithizons werden in 25 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff gelöst; die Lösung wird 3mal mit je 25 *ccm* der 0,5%igen Ammoniaklösung ausgezogen. Das Ammoniak löst das Dithizon, nicht aber die Verunreinigungen auf. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht wird verworfen, die alkalische wäßrige Schicht mit n-Salzsäure bis zur Reaktion auf Lackmus angesäuert und darauf einigemal mit je 15 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Das Dithizon geht wieder in den Tetrachlorkohlenstoff über. Die vereinigten Auszüge werden mit Tetrachlorkohlenstoff auf 100 *ccm* aufgefüllt. Die Lösung enthält etwa 3 *mg*-% Dithizon und ist im Eisschrank etwa 3 Tage lang haltbar. Lösung 11: 20%ige Lösung von Cyannatrium. Lösung 12: Blei-Standardlösungen. 0,16 *g* krystallisiertes Bleinitrat werden in 1 *l* doppelt destilliertem Wasser aufgelöst. Zu 100 *ccm* dieser Lösung werden 2 Tropfen bleifreier Salpetersäure zugegeben. 1 *ccm* dieser Lösung enthält 0,1 *mg* Blei (Standard 1). 10 *ccm* dieser Lösung werden mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. 1 *ccm* dieser Lösung enthält 0,01 *mg* Blei (Standard 2).

Jedes Reagens (außer 12) muß auf Bleifreiheit geprüft werden. Dazu wird eine kleine Probe in Wasser gelöst und mit Ammoniak bei Verwendung von Bromthymol ganz schwach alkalisch gemacht. Nach Zugabe von einigen Tropfen Natriumcyanidlösung wird die Probe mit 1 *ccm* der gereinigten Dithizonlösung im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Eine kirschrote Färbung zeigt die Anwesenheit von Blei an. Reagenzien, welche mehr als 1—2 γ Blei in den bei der Analyse angewendeten Mengen enthalten, sind unbrauchbar und müssen durch andere ersetzt werden.

[1]) Analyst **61**, 465 (1936). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **111**, 285 (1935); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **105**, 242 (1936).

Ausführung der Bestimmung. 100 *ccm* Harn werden in einem Meßcylinder mit eingeschliffenem Glasstopfen mit Eisessig bis zu einem p_H-Wert von 4,5 angesäuert. Als Indikator dient Bromkresolgrün. Darauf fügt man 0,5 *g* gepulvertes Ammoniumoxalat (oder 10 *ccm* der gesättigten Ammoniumoxalatlösung) zu und mischt. Man gibt 2 *ccm* der Lösung 7 zu, wobei das in Lösung befindliche Blei vom Calciumoxalatniederschlag mitgerissen wird. Man läßt einige Stunden unter zeitweisem Schütteln stehen und zentrifugiert darauf. Die überstehende klare Flüssigkeit wird entfernt und der Niederschlag mit 2 *ccm* doppelt destilliertem Wasser und einigen Tropfen gesättigter Ammoniumoxalatlösung umgerührt. Darauf wird nochmals zentrifugiert und das Waschwasser beseitigt. Zum Rückstand werden 2 *ccm* des Reagenses 3 und 2 Tropfen vom Reagens 8 zugesetzt; nun wird 20 min lang in einem Mikro-Kjeldahlkolben erhitzt. Darauf gibt man noch 3 Tropfen vom Reagens 8 zu und erhitzt während weiterer 3 min. Zu der abgekühlten Flüssigkeit werden etwa 5 *ccm* Wasser, dann 3 *ccm* vom Reagens 2 und 2 Tropfen Bromthymol zugesetzt; dann wird die Mischung mit konz. Ammoniaklösung bis zur ganz schwach alkalischen Reaktion versetzt. Jeder Überschuß von Ammoniak muß vermieden und nötigenfalls mit Hilfe des Reagenses 2 wieder beseitigt werden. Die klare Lösung wird in einen 50 *ccm* fassenden Scheidetrichter übergeführt und mit 4 Tropfen der Lösung 11 versetzt. Das gesamte Volumen soll etwa 20 *ccm* betragen. Das Gemisch wird dann mit 1 *ccm* der gereinigten Dithizonlösung kräftig geschüttelt. Die kirschrote Lösung von Bleidithizonat in Tetrachlorkohlenstoff wird abgetrennt und die wäßrige Schicht nochmals mit 1 *ccm* der Dithizonlösung ausgeschüttelt. Die Extraktion wird so oft wiederholt, bis sich die Dithizonlösung nicht mehr rot färbt. Die vereinigten Dithizonauszüge werden mit etwa 10 *ccm* der 0,5%igen Ammoniaklösung und 2—3 Tropfen der Lösung 11 ausgeschüttelt; die wäßrige Lösung wird abgetrennt und die Bleidithizonlösung mit Tetrachlorkohlenstoff auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Die Lösung wird dann im Colorimeter mit einer Bleilösung von bekanntem Gehalt verglichen.

Da manche Personen die grüne Farbe besser als die rote unterscheiden können, kann die erhaltene rote Dithizonlösung durch Ausschütteln mit einer etwa 5%igen Salzsäure in eine grüne Lösung umgewandelt werden. — Eine Blindanalyse mit Anwendung sämtlicher benutzter Reagenzien und einer entsprechenden Menge dest. Wasser ist bei jeder Bleianalyse unerläßlich.

Zur Untersuchung können auch größere Harnmengen, z. B. 500 *ccm*, verwendet werden. In diesem Falle verfährt man wie folgt. Die abgemessene Harnmenge wird mit 1 *g* gepulvertem Ammoniumoxalat und 3 *ccm* der Chlorcalciumlösung versetzt, gut gemischt und über Nacht stehen gelassen. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit wird abgesaugt und der Niederschlag mit 5 *ccm* der Lösung 3 während 30 min erhitzt. Nach Zugabe von 15—20 *ccm* destilliertem Wasser und 5 *ccm* der Lösung 2 wird wie oben angegeben weiter behandelt.

I. Abelin.

Die quantitative Bestimmung kleiner Zinkmengen in Stoffen biologischer Herkunft führt H. Lux[1]) folgendermaßen aus. Die organische Substanz wird durch Glühen im elektrischen Ofen bei 550° zerstört. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure werden die letzten Kohleteilchen verbrannt. Man nimmt die Asche mit etwas konz. Salpetersäure auf und dampft in einem Zentrifugengläschen auf dem Wasserbad zur Trockne. Dann nimmt man den Rückstand mit 1 Tropfen n-Salpetersäure und 2—3 *ccm* Wasser auf, fügt 15 *mg* Calciumcarbonat und etwas feinen Asbest zu und leitet, nachdem man zuvor 1 Tropfen schweflige Säure (1:4) zugesetzt hat, bei 70° etwa 15 min Schwefelwasserstoff ein. Der hierbei entstehende Schwefel dient als sog. Spurenfänger. Zur Vermeidung des Umherschwimmens von Schwefel auf der Oberfläche überschichtet man mit Alkohol und zentrifugiert dann kurze Zeit. Der Niederschlag wird durch schwaches Saugen aus dem Zentrifugenglas in ein Filterröhrchen übergeführt und ausgewaschen. Durch Erwärmen unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft entfernt man zunächst den Rest des Wassers, dann den Schwefel und glüht schließlich zur Überführung des Sulfids in Oxyd 10 min im elektrischen Ofen bei 650°. Das Filterröhrchen samt Niederschlag wird in ein Destillationsrohr übergeführt. Unter Durchleiten von Wasserstoff erwärmt man zur Reduktion zum Metall zunächst kurze Zeit auf 200° C, steigert im Verlauf von 20 min die Temperatur von 550° auf 650° C, dann in 5 min auf 800° und hält noch einige Zeit auf dieser Höhe. Das das metallische Zink enthaltende Capillarrohr wird zu einer genau kegelförmigen Spitze ausgezogen; in dieser wird das Metall gesammelt. Der Kegel kann bis zu 200 γ Zink fassen, jedoch ist er auch geeignet zur Bestimmung von Mengen von 0,001 γ und darunter. Die Spitze des Röhrchens bringt man zur Ausmessung unter ein Deckgläschen und füllt den Zwischenraum mit einer Flüssigkeit vom gleichen Brechungsquotienten wie das Glas aus (Supremaxglas, Zedernholzöl). Unter dem Mikroskop bestimmt man mit Hilfe eines Okularmikrometers (60fache Vergrößerung) Durchmesser (d), Höhe (h) und Kuppenhöhe (K) des Metallkegelchens. Die Hauptmenge des Zinks ohne Kuppe berechnet sich, wenn ein Skalenteil des Mikrometers 146 μ entspricht, folgendermaßen:

$$\frac{7{,}14 \cdot 146^3 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot h}{12 \cdot 10^6} = 5{,}82 \cdot d^2 \cdot h = x\,\gamma \text{ Zink}$$

7,14 ist die Dichte von reinstem destillierten Zink.

Unter Berücksichtigung der gleichmäßig gekrümmten Kuppe errechnen sich nach der Formel $5{,}82 \cdot 2 \cdot k \cdot (0{,}75\, d^2 + k^2) = x\,\gamma$ Zink noch weitere 5—10% der Gesamtmenge. In der ersten Formel kann man, da das Verhältnis von Durchmesser zur Höhe ungefähr stets das gleiche ist, ohne größeren Fehler für h den empirischen Wert $h + 1{,}6\,k$ einsetzen und erhält dann sofort die Gesamtmenge Zink nach der Formel

$$5{,}82 \cdot d^2 \cdot (h + 1{,}6\,k).$$

Nähere Einzelheiten über die Arbeitsweise sind in der Originalarbeit nachzulesen. W. Fischbach.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **226**, 1 (1935).

Ein Beitrag zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten.

Von

Walther Spengler.

Aus der Analytischen Abteilung der Kali-Chemie Akt.-Ges., Berlin.

[Eingegangen am 12. August 1937.]

Zwei kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene Arbeiten von G. Jørgensen[1]) und die Schlußfolgerungen, welche daran geknüpft wurden, gaben Veranlassung, die von uns angewendete „Lorenz-Methode" zur Bestimmung der Phosphorsäure daraufhin einer gründlichen Nachprüfung zu unterziehen. Wir fanden früher nach den beiden Arbeitsweisen von N. v. Lorenz und von Jørgensen im allgemeinen leidlich übereinstimmende Werte, stellten dann aber an Hand von Modellversuchen fest, daß und wie man nach N. v. Lorenz unter Einhaltung bestimmter Bedingungen theoretische Werte erhält, während bei der Umfällung nach Jørgensen die vorhandenen Molybdänsalze mehr oder weniger stören können, so daß das „Abtrennen der (störenden) Begleitstoffe" nur Zeit kostet, aber die erhoffte Wirkung nicht mit Sicherheit hat. Damit hat die Molybdän-Magnesium-Methode keinen Vorzug gegenüber der Lorenz-Methode mehr, denn bei einem P_2O_5-Gehalt des Lorenz-Niederschlages von 3,3% gegenüber dem des Magnesiumpyrophosphats mit 63,8% braucht man nach jener Arbeitsweise mindestens die fünffache Menge Ammoniummolybdat, um genügend große Pyrophosphat-Auswagen zu erhalten, ganz abgesehen davon, daß durch das Umfällen die Untersuchung umständlicher wird und viele Stunden länger dauert. Da Jørgensen selbst die Ansicht vertritt, daß eine Methode zur unmittelbaren Auswage des Ammoniumphosphormolybdats erwünscht ist, so mag ein gemeinsames Weiterarbeiten in dieser Angelegenheit erfreuliche Fortschritte bringen.

Es wurden ferner verschiedene Arten des Aufschlusses der Rohphosphate miteinander verglichen.

Schon früher hatten wir praktisch genügend übereinstimmende Ergebnisse erhalten, wenn wir einerseits nach Lorenz den acetonierten und im Vakuum getrockneten Phosphormolybdat-Niederschlag auswogen.

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 161 (1936); **108**, 190 (1937).

andererseits aber diesen Niederschlag (allerdings bei größeren Einwagen) nach der Filtration wieder auflösten und die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat fällten. Es war geplant, diese Angelegenheit noch eingehender zu verfolgen, zumal der zweite Weg, den hauptsächlich G. Jørgensen einschlug, für internationale Schiedsanalysen empfohlen und inzwischen auch eingeführt worden ist.

Da beschrieb nun Jørgensen[1]) in kritischer Bearbeitung zwei Methoden zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure als Molybdänphosphorsäure, und zwar eine dänische und eine französische. Diese Arten der Bestimmungen weichen freilich von der unsrigen ganz erheblich ab, zumal die Niederschläge nachher geglüht werden. Wichtig für uns sind die Angaben Jørgensens — neben anderen Betrachtungen, welche wir ebenfalls gemacht haben — daß je nach dem Überschuß an Molybdänsäure über die Phosphorsäure die Ergebnisse schwanken. Er schrieb:

„..... muß jedermann zugeben, daß, falls die Methode beispielsweise bei Rohphosphaten mit 70—75% Tricalciumphosphat den wirklichen Inhalt wiedergibt, sie unstreitig bei den hochprozentigen Phosphaten wie Curaçao-Phosphat, Christmas-Phosphat und Kola-Konzentraten zu niedrige und bei den geringprozentigen Tunis- und Constantinephosphaten zu hohe Werte ergeben muß. Bei den genannten Phosphaten schätze ich den Minder- oder Mehrbefund auf $^1/_4$—$^1/_2$% Tricalciumphosphat."

Zum Schluß bemerkt er noch:

„Weit zuverlässiger ist die Molybdän-Magnesium-Methode, bei der alle Verunreinigungen, Inhalts- und Zusatzstoffe beim Auswaschen des Molybdänniederschlages entfernt werden, ehe die Phosphorsäure in die zur Wägung bestimmte Form übergeführt wird. Meiner Auffassung nach haben diese Untersuchungen, Erläuterungen und Überlegungen dargetan, daß eine Verallgemeinerung der direkten Molybdänmethode nicht möglich ist, ehe die Gesetze aufgeklärt sind, nach welchen sich bei der Fällung des Ammoniumphosphormolybdates das Verhältnis P:Mo verschiebt. Bis dahin darf dieser Methode höchstens in Einzelfällen eine größere Genauigkeit als 1:100 beigemessen werden, was ja auch in vielen Fällen, jedoch nur ausnahmsweise bei den Analysen der Handelsphosphate genügt."

Einen solchen Beitrag zur Aufklärung soll diese Arbeit liefern, ja, noch mehr! Die Zahlen, welche Jørgensen angibt, scheinen seinen Ausführungen recht zu geben. Es war und ist für uns von untergeordneter Bedeutung, ob diese Überlegungen für die genannten Arbeiten richtig sind oder nicht; für uns kommt es darauf an, ob auch die von uns bisher angewendete Ausführung der Lorenz-Methode von diesen Einwänden

[1]) a. a. O.

Jørgensens betroffen wird. Zwar sprachen unsere bisherigen Erfahrungen dagegen; allein es war schon wichtig genug, der Sache möglichst ein für allemal auf den Grund zu gehen.

Schon eine Untersuchung über die Zusammensetzung des acetonierten Lorenz-Niederschlages[1]) ergab, daß die Fällungen eine bestimmte und immer gleiche Zusammensetzung haben. Es zeigte sich dabei ferner, daß die aus der Formel des Niederschlages

$$[3\,(NH_4)_2O\,.\,P_2O_5\,.\,24\,MoO_3]_4\,.\,[2\,(NH_4)_2O\,.\,9\,MoO_3]\,.\,40\,H_2O\,.\,2\,C_3H_6O$$
(Aceton)

sich ergebende Umrechnungszahl von

0,032929 (log:51758)

mit der versuchsmäßig gefundenen und von uns bisher angewendeten Zahl

0,03295

recht gut übereinstimmt. Die Untersuchung von reinem Monokaliumphosphat (getrocknet) mit einem Gehalt von 52,166% P_2O_5 ergab bei einer Ware der Firma Schering-A.-G. mit der alten Umrechnungszahl genau die berechneten Werte, während bei der Probe der Firma Riedel-de Haën die neue Umrechnungszahl die theoretischen Werte ergab (Tab. I).

Tabelle I.

a) Probe von Schering-Kahlbaum, b) von Riedel-de Haën.

Lorenz-Methode	frühere Umrechnungszahl 0,03295		neue theoretische Umrechnungszahl 0,032929	
	Niederschlag *g*	P_2O_5 %	Niederschlag *g*	P_2O_5 %
soll	**0,7916**	**52,168**	**0,7921**	52,166
a) gefunden . .	0,7915	52,160	0,7915	52,127
	0,7916	**52,168**	0,7916	52,134
	0,7915	52,160	0,7915	52,127
	0,7917	52,176	0,7917	52,140
	0,7915	52,160	0,7915	52,127
	0,7916	**52,168**	0,7916	52,134
b) gefunden . .	0,7921	52,194	**0,7921**	**52,166**
	0,7920	52,200	0,7920	52,160

Wenn die Angaben von Jørgensen für unseren Fall zutreffen würden, so müßte die Fällung bezw. die Zusammensetzung des Niederschlages vom P_2O_5-Gehalt der Phosphate abhängig sein. Nun werden bei der Fällung 10 *ccm* Analysenlösung mit 40 *ccm* Säuremischung und 50 *ccm* Molybdänreagens von bestimmter, gleichmäßiger Zusammensetzung ver-

[1]) Nicht veröffentlichte Arbeit.

setzt, so daß also wohl eine Schwankung im Gehalt des Phosphates dieser verhältnismäßig großen Flüssigkeitsmenge mit einem genügenden Molybdänsäureüberschuß gegenüber kaum mehr ins Gewicht fallen kann. Bei Phosphaten mit 23—40% P_2O_5 werden bei unserer Arbeitsweise 0,7 bis 1,2 *g* Phosphormolybdatniederschlag ausgewogen. Wir stellten unsere Versuche nun so an, daß wir Auswagen von 0,15—1,6 *g* bekamen. In allen Fällen erhielten wir, wie die Ergebnisse der Tab. II zeigen, eine für

Tabelle II.

Verschiedene Mengen Phosphorsäure im gleichen Volumen Analysenlösung. Fällung unter den gleichen Bedingungen.

1. 5 *g* KH_2PO_4/500 *ccm*, davon 10 *ccm* = 0,1 *g* KH_2PO_4
2. 10 *g* KH_2PO_4/500 *ccm*, davon 2mal 20 *ccm*/100 *ccm*, davon 10 *ccm* = 0,08 *g* KH_2PO_4
3. 10 *g* KH_2PO_4/500 *ccm*, davon 25 *ccm*/100 *ccm*, davon 10 *ccm* = 0,05 *g* KH_2PO_4
4. 10 *g* KH_2PO_4/500 *ccm*, davon 10 *ccm*/100 *ccm*, davon 10 *ccm* = 0,02 *g* KH_2PO_4
5. 5 *g* KH_2PO_4/500 *ccm*, davon 10 *ccm*/100 *ccm*, davon 10 *ccm* = 0,01 *g* KH_2PO_4

Probe	Auswage *g*	P_2O_5 %
1. soll	1,5842	52,166
gefunden . . .	1,5840	52,16
	1,5836	52,15
2. soll	1,2674	52,166
gefunden . . .	1,2676	52,17
	1,2670	52,15
3. soll	0,7921	52,166
gefunden . . .	0,7920	52,160
	0,7921	52,166
	0,7915	52,127
4. soll	0,3168	52,166
gefunden . . .	0,3174	52,26
	0,3175	52,275
5. soll	0,1584	52,166
gefunden . . .	0,1581	52,06
	0,1583	52,13
	0,1585	52,19

einen so hohen Gehalt von über 50% P_2O_5 sehr gute Übereinstimmung, wobei sich natürlich bei Auswagen von 0,15 *g* zur Bestimmung einer hochprozentigen Ware, wie sie praktisch ja nie vorkommen, kleine Abweichungen (z. B. von 0,2 *mg*) schon recht bemerkbar machen.

Damit steht bereits fest, daß ein Haupteinwand Jørgensens für unsere Arbeitsweise nicht zutrifft.

Es ist richtig, daß es Phosphormolybdänverbindungen der verschiedensten Zusammensetzung gibt, wie schon ein Blick in Gmelins Handbuch lehrt, und daß man bei den verschiedenen Ausführungsarten wohl mit verschiedenen Zusammensetzungen zu rechnen hat. Bei Einhaltung unserer Arbeitsweise erhält man aber, wie schon gesagt, eine bestimmte Zusammensetzung.

Ein Umstand ist freilich noch zu beachten. Das Molybdänsulfatreagens ist nicht unbegrenzt haltbar, und es sollte innerhalb von 2 bis 3 Wochen aufgebraucht werden. Im allgemeinen kann es zwar noch etwas länger gebraucht werden, da die allmählich auftretenden Fehler noch nicht ins Gewicht fallen; mit altem Reagens, welches durch Ausscheiden von Molybdänsäure allmählich schwächer geworden ist (Rückgang des spezifischen Gewichts), kann man aber Niederschläge von schwankender Zusammensetzung erhalten. Es macht aber keinerlei Schwierigkeiten, die Arbeitsvorschriften einzuhalten.

Tabelle III.
Reines Monokaliumphosphat von Riedel-de Haën.
Untersuchung nach der Magnesiamethode.
Lösung: 5 *g*/500 *ccm*

Angewendet Phosphat		$Mg_2P_2O_7$ Auswage *g*	P_2O_5 %
50 *ccm* Lösung = 0,5 *g*	soll	0,4089	52,166
	gefunden	0,4088	52,15
		0,4083	52,09
25 *ccm* Lösung = 0,25 *g*	soll	0,20445	52,166
	gefunden	0,2044	52,15
		0,2041	52,08
10 *ccm* Lösung = 0,1 *g*	soll	0,0818	52,166
	gefunden	0,0815	51,99
		0,0817	52,12
5 *ccm* Lösung = 0,05 *g*	soll	0,0409	52,166
	gefunden	0,0405	51,67

Hier macht ein Wägefehler von 0,1 *mg* schon 0,125% P_2O_5 aus, während er bei Lorenz unter gleichen Umständen nur eine Differenz von 0,008% bedingt.

Während nun der acetonierte Lorenz-Niederschlag einen P_2O_5-Gehalt von nur 3,3% aufweist, hat das Magnesiumpyrophosphat 63,8% P_2O_5. Wollte man demnach unter sonst gleichen Verhältnissen dieselbe Genauigkeit erreichen, dann müßte man im zweiten Fall die 20fache

Einwage wählen. Das ist nicht durchführbar. Umgekehrt wären bei gleichen Einwagen z. B. die Wägefehler bei der Magnesiamethode 20mal größer als bei der unsrigen. Während man bei der Lorenz-Methode eine Einwage von 0,1 *g* in den 10 *ccm* Analysenlösung[1]) hat, braucht man für die Jørgensen-Bestimmung wenigstens die 5fache Menge, um halbwegs brauchbare Auswagen zu erhalten. Dann ist aber auch die Molybdatmenge, welche zur Fällung verbraucht wird, die 5fache. Dadurch wird die Bestimmung viel teurer, ganz abgesehen davon, daß sie länger dauert und daß Umfällungen auch ihre Fehlerquellen haben. Die Bedeutung der Schwankungen in den Auswagen zeigt Tab. III (S. 325), welche die Bestimmungen des Phosphorsäuregehaltes von Monokaliumphosphat nach der Magnesiamethode enthält, während Tab. IV darüber Auskunft gibt,

Tabelle IV.
Reines Monokaliumphosphat wie oben.
Untersuchung nach der Magnesiamethode und in Gegenwart wachsender Mengen Molybdat.
Lösung: 5 *g*/500 *ccm*.

Angewendet Phosphat	Ammonium-molybdat *g*		Auswage $Mg_2P_2O_7$ *g*	P_2O_5 %
50 *ccm* Lösung = 0,5 *g*		soll	0,4089	52,166
	20	gefunden .	0,4058	51,77*
			0,4075	51,99**
	10	gefunden .	0,4073	51,96*
			0,4074	51,98**
	5	gefunden .	(0,4109)	52,42*
			(0,4115)	52,50**
	2	gefunden .	0,4095	52,24*
			0,4081	52,06**
25 *ccm* Lösung = 0,25 *g*		soll	0,20445	52,166
	10	gefunden .	0,2070	52,82
			0,2064	52,66
	5	gefunden .	0,2063	52,64
			0,2068	52,76
	2	gefunden .	0,2054	52,41
			0,2049	52,28

* Nach Stehen über Nacht filtriert.
** Nach 6 Stdn. filtriert; mit Rührwerk ausgerührt.

[1]) Das verhältnismäßig kleine Volumen bringt zwar auch etwas größere Meßfehler-Möglichkeiten, welche aber, wie unsere Ergebnisse zeigen, ganz unerheblich sind.

wie diese Bestimmungen in Gegenwart von Ammoniummolybdat verlaufen, d. h. mit welchen Fehlermöglichkeiten man beim Umfällen des Phosphormolybdatniederschlages immerhin zu rechnen hat.

Was nützte daher die Entfernung aller anderen Begleitstoffe und Verunreinigungen nach der Molybdat-Magnesia-Methode, wenn die aus der Molybdänphosphorsäurefällung stammenden bedeutenden Molybdänmengen solche Störungen verursachen können.

Ehe nun weitere Vergleiche der beiden Arbeitsweisen angestellt wurden, sollten die Vorgänge bei der Bildung des Lorenz-Niederschlages an Hand von Modellversuchen eingehend geprüft werden.

Zunächst wurden Zusätze von Kalk als dem Hauptbestandteil der Rohphosphate neben der Phosphorsäure gemacht (Tab. V).

Tabelle V.

Kalkzusätze.

10 *g* Monokaliumphosphat/500 *ccm*, davon 25 *ccm* = 0,5 *g*/100 *ccm* (dabei steigende Mengen Calciumnitrat), davon 10 *ccm* = 0,05 *g* Monokaliumphosphat.

	Kalkzusatz auf 10 *ccm* = 0,05 *g* KH_2PO_4	Auswage *g*	P_2O_5 %
soll	—	0,7921	52,166
gefunden	0,3 *g* CaO	0,7913	52,115
	0,5 *g* „	0,7928	52,21
	0,6 *g* „	0,7926	52,20
	0,8 *g* „	0,7923	52,18
	1,0 *g* „	0,7913	52,115

Kalk stört demnach nicht; die geringen Abweichungen erklären sich zum größten Teil als Meßfehler.

Beim Behandeln eines Gemisches von Monokaliumphosphat und Calciumcarbonat (etwa in den Mengen, welche einer Einwage von 5 *g* Rohphosphat entsprechen) mit Salpetersäure unter Erhitzen nach Maßgabe der üblichen Aufschlüsse wurden ebenfalls theoretische Werte erhalten, während die Ergebnisse bei gleichartiger Behandlung mit Königswasser schwankten; die jeweiligen Parallelbestimmungen stimmten dagegen unter sich gut überein. Wurde nach der Behandlung mit Königswasser dann mit Salpetersäure abgedampft, so waren die Ergebnisse wieder theoretisch richtig (Tab. VI, S. 328). Demnach mußten durch Chloride Störungen bewirkt werden, wie dies auch bei Versuchen mit Natriumchloridzusätzen (siehe Tab. VII, S. 328) bestätigt werden konnte. Es ist aber anzunehmen, daß das dabei entstehende Salzsäure-Salpetersäuregemisch die Bildung des Lorenz-Niederschlags beeinflußt. Bemerkenswert ist, wie nachher noch näher gezeigt wird, daß lösliche Fluoride dagegen für sich allein nicht stören. Beim Behandeln mit Schwefelsäure

Tabelle VI.

Verschiedene Aufschlußsäuren. (A, B, C, D).

3,8 *g* Monokaliumphosphat und 4 *g* Calciumcarbonat, [z. T. mit 0,5 *g* Sand (x), wodurch das Volumen etwas verändert wird], auf 500 *ccm*, davon 10 *ccm* zur Analyse. [a und b sind Parallelbestimmungen derselben Einwage, (1, 2 usw.)].

Art der Säure	Auswage *g*	P_2O_5 %	$Ca_3(PO_4)_2$ %
soll	A 1,2041	39,65	86,59
	D 1,2113		
A Salpetersäure	a 1,2036	39,635	86,56
	b 1,2040	39,65	86,59
B Königswasser (x)	1 a 1,2128	39,94	87,22
	b 1,2138	39,97	87,29
	2 a 1,2102	39,85	87,03
	b 1,2108	39,87	87,08
	3 a 1,2176	40,095	87,57
	b 1,2188	40,13	87,65
C Königswasser, Nachbehandlung mit Salpetersäure	a 1,2040	39,65	86,59
	b 1,2041	39,65	86,59
D Schwefelsäure	a 1,2119	39,67	86,64
	b 1,2118	39,67	86,63

[Volumen des Gipses ($CaSO_4 . 2H_2O$): 2,966 *ccm* (bei spezifischem Gewicht 2,32), Faktor 0,9941.]

Tabelle VII.

Natriumchloridzusätze.

5 *g* Monokaliumphosphat/500 *ccm*, davon 50 *ccm* und wechselnde Mengen Natriumchlorid auf 100 *ccm*, davon 10 *ccm* zur Analyse.

	Natriumchloridzusatz auf 10 *ccm* = 0,05 KH_2PO_4 *g*	Auswage *g*	P_2O_5 %
soll	—	0,7921	52,166
gefunden	0,1	a 0,7968	52,48
		b 0,7972	52,50
	0,075	a 0,7979	52,55
		b 0,7981	52,56
	0,05	a 0,7975	52,52
		b 0,8015	52,785
	0,025	a 0,7982	52,57
		b 0,7976	52,53

wurden ebenfalls sehr gute Ergebnisse erzielt, wenn man die durch den ausgefallenen Gips bewirkte Volumenänderung berücksichtigte. Das vorhandene Calcium wurde als Gips ($CaSO_4 . 2 H_2O$) berechnet und dessen spezifisches Gewicht zu 2,32 eingesetzt.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß bei unserer Arbeitsweise eine unmittelbare Fällung der Phosphorsäure in Königswasseraufschlüssen nicht vorgenommen werden darf. Es muß vorher mit Salpetersäure abgeraucht werden. Da jedoch, wie später noch gezeigt werden wird, die Phosphate im allgemeinen auch mit Salpetersäure vollständig aufgeschlossen werden[1]), so kann der Königswasseraufschluß überhaupt wegfallen. Über den Aufschluß mit Schwefelsäure wird noch eingehend gesprochen werden.

Daß lösliche Fluoride und Silicofluoride die Lorenz-Fällung nicht stören, geht aus den nachfolgenden Ergebnissen hervor (Tab. VIII). Schwierig werden die Verhältnisse jedoch dann, wenn Ionen in Lösung sind, welche eine nachträgliche Bildung unlöslicher Salze der genannten Säuren zulassen.

Tabelle VIII.

Zusätze von Natriumfluorid und Natriumsilicofluorid.

5 *g* Monokaliumphosphat/500 *ccm*, davon 50 *ccm* und 0,1 *g* Natriumfluorid bezw. 0,5 *g* Natriumsilicofluorid auf 100 *ccm*, davon 10 *ccm* zur Analyse.

	Zusatz auf 10 *ccm* = 0,05 *g* KH_2PO_4	Auswage *g*	P_2O_5 %
soll	—	0,7921	52,166
gefunden . .	0,01 *g* NaF	0,7924	52,185
„ . .	0,05 *g* $Na_2(SiF_6)$	0,7918	52,15
		0,7916	52,135

Nach Feststellung dieser Einzelergebnisse konnte nunmehr eine Mischung untersucht werden, welche möglichst alle Bestandteile der Rohphosphate und dabei im ungefähren natürlichen Verhältnis untereinander enthielt. Dazu wurden angewandt: 3,8 *g* Monokaliumphosphat, 4 *g* Calciumcarbonat, 0,25 *g* Magnesia usta, 0,12 *g* Aluminiumsulfat, 0,12 *g* Eisen III-sulfat, 0,6 *g* Natriumfluorid und 0,6 *g* Wasserglas. Dieses Gemisch wurde mit Salpetersäure und auch mit Schwefelsäure in der üblichen Weise wie bei den Aufschlüssen behandelt. Während mit Schwefelsäure wieder gute Ergebnisse erzielt werden konnten, waren diese bei der Behandlung mit Salpetersäure zu hoch (Tab. IX, S. 330).

[1]) Mit Ausnahme der Apatite, welche auch in Königswasser nicht völlig aufschließbar sind.

Tabelle IX.
Untersuchung von Gesamtmischungen.

Art der Säure		Auswage g	P_2O_5 %	$Ca_3(PO_4)_2$ %
A Salpetersäure . .	soll	1,2041	39,65	86,59
	gefunden .	1 a 1,2177	40,10	87,57
		b 1,2182	40,115	87,61
D Schwefelsäure . .	soll . . .	1,2113	39,65	86,59
	gefunden .	1 a 1,2123	39,68	86,67
		b 1,2119	39,67	86,64
		2 a 1,2120	39,675	86,66
		b 1,2120	39,675	86,66
		3 a 1,2108	39,635	86,56
		b 1,2096	39,60	86,48

Es handelte sich nun darum, festzustellen, woher die Unstimmigkeiten bei der Behandlung mit Salpetersäure kamen, welche offenbar nicht durch eine Änderung in der Zusammensetzung der Lorenz-Niederschläge bedingt waren. Dazu wurden folgende Untersuchungen vorgenommen:

1. Blindversuch. Sämtliche Salze ohne das Monokaliumphosphat wurden mit Salpetersäure behandelt. Es fiel weder ein gelber Niederschlag, welcher auf einen Phosphatgehalt der angewendeten Stoffe hätte schließen lassen, aus, noch zeigte sich eine Gelbfärbung, welche durch Silicomolybdänsäure hervorgerufen sein konnte.

2. Ansatz ohne Silicat. Nunmehr wurde die Mischung ohne Wasserglas angesetzt. Die Ergebnisse waren in ähnlicher Weise zu hoch wie in Gegenwart des Silicats (Tab. IX).

Gefunden: 1,2116 *g* Niederschlag = 39,90% P_2O_5 = 87,13% $Ca_3(PO_4)_2$,
1,2122 *g* Niederschlag = 39,92% P_2O_5 = 87,18% $Ca_3(PO_4)_2$.

Demnach konnte der Fehler nicht durch Kieselsäure verursacht worden sein.

3. Gesamtmischung stärker abgeraucht und nacherhitzt. Gleichzeitig war auch der Gesamtansatz mit Salpetersäure scharf abgeraucht und auf dem Sandbad weiter erhitzt worden. Die anfänglich klare Lösung trübte sich beim Stehen. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Im Filtrat wurde gefunden:

1,1990 *g* Niederschlag = 39,48% P_2O_5 = 86,23% $Ca_3(PO_4)_2$,
1,1986 *g* Niederschlag = 39,47% P_2O_5 = 86,20% $Ca_3(PO_4)_2$.

Der Rückstand, welcher nachuntersucht wurde, ergab eine starke Fällung (Lorenz-Niederschlag), welche jedoch nicht weiterbehandelt

wurde, da sich durch schleimige Beimengungen der Glasfiltertiegel schnell verstopfte. Der Augenschein ergab jedoch, daß die Menge der Fällung der fehlenden Phosphorsäure (siehe oben!) entsprach.

4. Höherer Fluorgehalt. Noch unter der Annahme, daß die Fehler durch Kieselsäure hervorgerufen sein möchten, wurde der Fluoridzusatz von 0,6 *g* auf 3 *g* erhöht. Auch hier hatte sich in der Aufschlußlösung über Nacht ein geringer weißer Niederschlag abgeschieden, welcher es erklärlich machte, daß noch geringe Überwerte gefunden wurden.

Gefunden: 1,2068 *g* Niederschlag = 39,74% P_2O_5 = 86,79% $Ca_3(PO_4)_2$,
1,2074 *g* Niederschlag = 39,76% P_2O_5 = 86,83% $Ca_3(PO_4)_2$.

Es war zweifellos ein günstiger Einfluß ausgeübt worden, d. h. es wurde ein Teil der sonst auftretenden Fällung verhindert.

5. Ansatz ohne Fluor. Daß aber doch das Fluor die Fehler verursachte, ergab ein Versuch, bei welchem nur das Natriumfluorid im Ansatz fehlte. Zwar schied sich jetzt etwas Kieselsäure in Flöckchen ab; allein die Ergebnisse entsprachen jetzt wieder (innerhalb der Meßfehlergrenze) der Theorie.

Gefunden: 1,2032 *g* Niederschlag = 39,62% P_2O_5 = 86,53% $Ca_3(PO_4)_2$,
1,2036 *g* Niederschlag = 39,635% P_2O_5 = 86,56% $Ca_3(PO_4)_2$.

Diese Befunde wurden durch qualitative Versuche bestätigt. Eine stark salpetersaure Lösung von Aluminiumsulfat schied nach Zugabe einer wäßrigen Natriumfluoridlösung bald einen weißen Niederschlag von Natriumaluminiumfluorid ab, während eine stark salpetersaure Lösung von Calciumchlorid auf Zusatz von Natriumfluorid zunächst klar blieb.

Da nun alle Rohphosphate Fluor, Tonerde und Alkali enthalten, so ist bei Aufschlüssen mit Salpetersäure immer damit zu rechnen, daß sich unlösliche Fluorverbindungen abscheiden und daß daher entsprechende Fehler auftreten, welche in den meisten Fällen nicht zu vernachlässigen sind. Werden die störenden Stoffe gefällt, so wird die Dauer der Analyse erhöht und es können durch Einschlüsse wiederum Phosphorsäureverluste eintreten. Da schließlich gezeigt werden konnte, daß die Fällung der Phosphormolybdänsäure nach Lorenz nur durch Salzsäure-Salpetersäure beeinflußt wird, so ist die Lage jetzt eine andere. Jetzt handelt es sich also nur darum, die Aufschlüsse der Rohphosphate so durchzuführen, daß man chloridfreie Lösungen erhält, welche beim Stehen über Nacht klar bleiben; dann kann auch die unmittelbare Bestimmung der Phosphorsäure nach Lorenz erfolgen, über deren Vorteil nichts weiter mehr gesagt zu werden braucht.

Zur Erreichung dieses Zieles empfiehlt sich nach allem der Aufschluß mit Schwefelsäure, welcher bei Apatiten sogar angewendet werden muß[1]). Der Aufschluß mit Schwefelsäure beseitigt Fluoride und Chloride

[1]) Nicht veröffentlichte Arbeit. Siehe auch Seite 329.

und sorgt für die Unschädlichmachung der Kieselsäure. Das Volumen des ausfallenden Gipses läßt sich, wie bereits gezeigt wurde, in Rechnung stellen. Der Kalkgehalt der trockenen Rohphosphate beträgt etwa $50 \pm 2\%$, vielfach sogar kaum mehr als $\pm \frac{1}{2}\%$. Bei 5 *g* Einwage sind es also 2,5 *g* $CaO = 7{,}6762$ *g* $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$. Für ein spezifisches Gewicht von 2,32 ergeben sich dann als Volumen: 3,309 *ccm* und wir erhalten eine Umrechnungszahl von 0,9934 (log = 99711). Wäre der Kalkgehalt 48%, so ergäbe sich eine Umrechnungszahl von 0,9936, für 52% dagegen 0,9932. Für ein 40%iges Phosphat würden also je nachdem 0,008% P_2O_5 zu wenig bezw. zu viel gefunden, bei einem 30%igen wären es nur 0,006% P_2O_5. Man kann also unbedenklich ganz allgemein mit der Zahl 0,9934 rechnen[1]). Um aber keine zwei Zahlen zu bekommen, rechnet man zweckmäßig bei allen Rohphosphaten gleich mit

0,032711 (log = 51469)

anstatt mit 0,032929.

Nach den Befunden von Jørgensen stören Sulfate bei den genannten Arbeitsweisen[2]). Obwohl die bereits aufgezählten Ergebnisse zeigen, daß eine solche Störung durch Sulfat bei unserer Arbeitsweise nicht auftritt, ganz abgesehen davon, daß wir ja mit einem Molybdän-sulfat-Reagens fällen, wurden dennoch weitere Phosphorsäurebestimmungen in Gegenwart von viel Natriumsulfat ausgeführt, wobei unsere Befunde weiter erhärtet wurden (Tab. X).

Tabelle X.

5 *g* Monokaliumphosphat/500 *ccm*; davon 50 *ccm* + 5 *g* Natriumsulfat auf 100 *ccm*; davon 10 *ccm* zur Analyse.

	Zusatz auf 10 *ccm* = 0,05 *g* KH_2PO_4	Auswage *g*	P_2O_5 %
soll	—	0,7921	52,166
gefunden .	0,5 *g* Na_2SO_4	0,7914	52,121
		0,7917	52,140

Eine besondere Rolle unter den Rohphosphaten spielen die Apatite, welche, wie schon erwähnt, weder mit Salpetersäure noch mit Königswasser vollständig aufgeschlossen werden können. Die Aufschlüsse gelingen dagegen recht gut mit Schwefelsäure[3]). Vor allem ist hierbei das Verhalten des Titans, welches, als TiO_2 berechnet, etwa 0,5—1%

[1]) Da auch bei Phosphaten, deren Kalkgehalt die angegebene Spanne um einige Prozente überschreitet, der Fehler unbedeutend bleibt. — [2]) a. a. O. — [3]) Unveröffentlichte Arbeit.

ausmacht, von Wichtigkeit. Es wurde früher schon gefunden, daß Titandioxyd bei seiner Abscheidung in Gegenwart überschüssiger Phosphorsäure diese etwa im Verhältnis $TiO_2 : P_2O_5 = 1:1$ mitreißt (Tab. XI).

Tabelle XI.

5 *g* Monokaliumphosphat/500 *ccm*; davon 50 *ccm* + 5 *g* Natriumsulfat + a) 5 *ccm*, b) 1 *ccm* Titanschwefelsäure (mit 4 *g* TiO_2 + 25 *g* H_2SO_4/*l*) auf 100 *ccm*; davon 10 *ccm* zur Analyse.
Beim Zusammenmischen entstanden Trübungen.

	Zusätze auf 10 *ccm* = 0,05 *g* KH_2PO_4	Auswage *g*	P_2O_5 %
soll	—	0,7921	52,166
gefunden .	a) * 1 0,002 *g* TiO_2	0,7382	48,62
	* 2 0,002 *g* TiO_2	0,7384	48,63
	* 3 0,002 *g* TiO_2 (C)	0,7406	48,77
	* 4 0,002 *g* TiO_2 (C)	0,7406	48,77
gefunden .	b) * 5 0,0004 *g* TiO_2	0,7875	51,86
	* 6 0,0004 *g* TiO_2	0,7873	51,85
	** 7 0,0004 *g* TiO_2	0,7920	52,160
	** 8 0,0004 *g* TiO_2	0,7922	52,172

* Niederschlag zuerst filtriert, Filtrat + Waschwasser = 100 *ccm*, davon 10 *ccm*.

** Mit Trübung auf 100 *ccm*, filtriert durch Faltenfilter, davon 10 *ccm*.

(C) Zusätze von Citronensäure.

Die Untersuchung der Rückstände auf den Filtern ergab die fehlenden Phosphorsäuremengen. Bei der Filtration und Waschung auf 100 *ccm* konnte der schwammige Niederschlag nicht gründlich genug ausgewaschen werden. Der geringere Niederschlag im Falle b hielt im Verhältnis wesentlich weniger Phosphorsäure zurück. Wurde aber in diesem Fall einfach zu 100 *ccm* aufgefüllt, durch ein Faltenfilter filtriert und dann zur Analyse abgemessen, so erhielt man wieder theoretische Werte, wobei die kleine Volumenänderung durch die Trübung und die „mitgerissene" Phosphorsäure sich eben ausglichen. Da der Titansäurezusatz im Fall b einem Phosphat mit 0,8% TiO_2 entsprach, so konnte das Titan in der Praxis nicht stören, wie auch aus dem folgenden Modellversuch hervorgeht (Tab. XII, S. 334).

Nachdem so alle Fragen geklärt waren und gezeigt war, daß man sehr wohl durch unmittelbare Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdänsäure auf der Grundlage der Lorenzschen Arbeitsweise zu sehr guten Ergebnissen gelangen kann, wurden nunmehr natürliche Phosphate vergleichsweise untersucht.

Tabelle XII.
Untersuchung der Gesamtmischung mit Titansäurezusatz.
(5 *ccm* der genannten Titanschwefelsäure zu 500 *ccm*.)

	Auswage *g*	P_2O_5 %	$Ca_3(PO_4)_2$ %
soll	1,2113	39,65	86,59
gefunden 1 a	1,2116	39,66	86,62
b	1,2112	39,65	86,59
2 a	1,2118	39,67	86,63
b	1,2116	39,66	86,62

Zunächst wurde afrikanisches Phosphat benutzt. Tab. XIII zeigt neben vier verschiedenen Arten des Aufschlusses (A, B, C, D), welche ähnliche Ergebnisse lieferten, wie sie bei den Modellversuchen gefunden wurden, eine Untersuchung nach Jørgensen. Das Ergebnis der letztgenannten stimmt recht gut mit den Schwefelsäureaufschlüssen überein. Tab. XIV (S. 335) bringt die bei Apatit erhaltenen Werte.

Tabelle XIII.
Afrikanisches Phosphat.

Aufschluß	Probe	Auswage *g*	P_2O_5 %	$Ca_3(PO_4)_2$ %
Salpetersäure	A 1 a	0,8850	29,14	63,64
	1 b	0,8842	29,12	63,59
	A 2 a	0,8914	29,35	64,11
	2 b	0,8916	29,36	64,12
Königswasser	B 1 a	0,8880	29,24	63,86
	1 b	0,8880	29,24	63,86
Königswasser, dann Abrauchen mit Salpetersäure	C 1 a	0,8910	29,34	64,08
	1 b	0,8916	29,36	64,12
Schwefelsäure	D 1 a	0,8862	28,99	63,31
	1 b	0,8870	29,01	63,37
	2 a	0,8862	28,99	63,31
	2 b	0,8859	28,98	63,29
Jørgensen	—	0,2276	29,02	63,38

Es folgen nun noch die Aufschlüsse einer Reihe der verschiedensten Phosphate mit Schwefelsäure nach der Lorenz-Methode, dann Vergleichsbestimmungen nach der Molybdat-Magnesium-Methode. Die

Tabelle XIV.
Apatit.

Aufschluß	Probe	Auswage g	P_2O_5 %	$Ca_3(PO_4)_2$ %
Schwefelsäure	D 1a	1,1834	38,71	84,54
	D 1b	1,1844	38,74	84,61
	D 2a	1,1859	38,79	84,72
	D 2b	1,1851	38,77	84,66
Jørgensen.	—	0,3048	38,88	84,92

Ergebnisse stimmen zum Teil gut überein; meist liegen aber die Befunde nach der letztgenannten Arbeitsweise höher, entsprechend unseren Befunden am Modell (siehe Tab. IV).

Tabelle XV.

Phosphat	Nach Lorenz P_2O_5 %	Nach Lorenz $Ca_3(PO_4)_2$ %	Nach Jørgensen P_2O_5 %	Nach Jørgensen $Ca_3(PO_4)_2$ %
1. Afrikanisches Phosphat A	26,21	57,24	26,60	58,09
	26,195	57,21	26,62	58,14
2. „ „ B	26,375	57,60	26,83	58,59
	26,30	57,615	26,85	58,64
			26,80	58,54
3. „ „ C	26,54	57,97	26,46	57,79
	26,51	57,90		
4. „ „ D	27,14	59,28	27,21	59,40
	27,12	59,24	27,24	59,49
5. „ „ E	27,96	61,07	28,27	61,74
	27,99	61,12		
6. „ „ F	29,07	63,495	28,98	63,30
	29,05	63,44		
7. „ „ G	29,41	64,24	29,37	64,14
	29,44	64,30		
8. „ „ H	33,55	73,27	33,63	73,45
	33,55	73,27		
9. Südamerikanisches Phosphat	35,08	76,61	35,325	77,15
	35,05	76,55		
10. Südseephosphat	39,59	86,47	39,85	87,03
	39,58	86,44		

Diese Beispiele mögen genügen, um die Verhältnisse zu beleuchten.

Zum Schluß folgt die ausführliche, den neuesten Erfahrungen angepaßte

Arbeitsvorschrift zur Phosphorsäurebestimmung in sämtlichen Rohphosphaten.

5 *g* des feingepulverten Rohphosphates werden in einem Jenaer 500 *ccm*-Aufschlußkolben mit breitem Boden (Kegelform) mit wenig Wasser angefeuchtet, dann mit 30 *ccm* konz. Schwefelsäure unter Zugabe von 2—3 *ccm* konz. Salpetersäure (D 1,4) übergossen und gekocht (bei Apatiten etwa 1 Stde., bei den übrigen Phosphaten etwa $^3/_4$ Stdn. lang).

Alsdann läßt man abkühlen, fügt vorsichtig zunächst Wasser in kleinen Anteilen und unter Umschütteln, dann mehr Wasser hinzu, bis der Kolben größtenteils gefüllt ist, kühlt dann (unter der Wasserleitung) auf 20^0 C ab und füllt zur Marke auf. Nach gutem Durchschütteln filtriert man durch ein doppeltes Faltenfilter. Die ersten Anteile des Filtrates werden verworfen.

Der klaren Lösung entnimmt man mit einer amtlich geeichten Pipette (P. T. R.) 10 *ccm* und mischt sie mit 40 *ccm* Salpeter-Schwefelsäure (siehe unten!) in einem 250—300 *ccm* Weithals-Erlenmeyerkolben. Die Lösung wird auf dem Drahtnetz bis zum Blasenwerfen erhitzt, von der Flamme entfernt und einige Male kräftig umgeschwenkt, um die Überhitzung der Glaswand auszugleichen, da sonst leicht geringe Mengen des Niederschlages sich an den überhitzten Stellen festsetzen können. Nun gießt man 50 *ccm* Sulfat-Molybdänreagens (siehe unten!) rasch und ohne das Glas zu bespülen in die heiße Lösung. Am besten eignet sich hierzu eine 50 *ccm*-Pipette mit abgeschnittener Spitze, deren Auslauf 1—2 *cm* über die Flüssigkeitsoberfläche gehalten wird. Sobald sich der größte Teil des Niederschlages abgesetzt hat (längstens nach 5 min), schwenkt man die Gläser 20—30 Sek. lang tüchtig um. Nach mindestens 3—4 Stdn. (am besten fällt man abends und filtriert am anderen Morgen) filtriert man den Niederschlag durch einen 2mal mit Aceton behandelten und $^1/_2$ Stde. im Vakuum getrockneten Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 4. (Bei der Bestellung ist anzugeben: Durchlaufzeit für 50 *ccm* Wasser kleiner als 1 min.) Nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durchgelaufen ist, wäscht man 5mal mit 2%iger Ammoniumnitratlösung und bringt dabei den Niederschlag quantitativ in den Tiegel. Nun wird möglichst rasch acetoniert. Man kann immerhin einige Tiegel in einem bedeckten Gefäß ansammeln und dann gleich nacheinander acetonieren, wenn man nicht genügend Platz hat, um alle Geräte nebeneinander aufzustellen, und keinen Vakuumapparat, in dem jeder Tiegel getrennt evakuiert werden kann. Beim Acetonieren füllt man den Tiegel 1mal voll und 2mal halbvoll mit Aceton, indem man den Niederschlag

aufwirbelt und jedesmal absaugen läßt, und bringt ihn sofort in einen Raum mit möglichst hoher Luftverdünnung, in welchem der Luftdruck jedenfalls nicht höher ist als 150 *mm*. Nach 1stündigem Verweilen in diesem Raum ist der Tiegel sofort zu wägen oder bis unmittelbar vor der Wägung in einen Exsiccator zu stellen.

Das Trocknen der Tiegel kann in einem Vakuumexsiccator vorgenommen werden. Es ist jedoch ratsam, bei mehr als vier Tiegeln einen besonderen Evakuierungsapparat, wie ihn z. B. die Firma Gerhardt in Bonn herstellt, zu verwenden, der so eingerichtet ist, daß jeder Tiegel einzeln unter eine kleine Glasklappe gesetzt werden kann, die sich sowohl mit der Pumpe und dem gemeinsamen Manometer, als auch mit der Außenluft verbinden läßt. Die Trocknung ist bei möglichst hoher Luftverdünnung vorzunehmen, und zwar so, daß der Trocknungsraum die ganze Zeit an die Pumpe angeschlossen ist. Die Niederschläge dürfen beim Wägen nicht mehr nach Aceton riechen. Im Zweifelsfall ist die Trocknung fortzusetzen.

Umrechnungszahl: 0,032711 (log:51469);
also 1 *g* Niederschlag = 32,71% P_2O_5.

Reagenzien.

Die Reagenzien für die Lorenzsche Molybdänmethode werden hergestellt nach den Vorschriften von N. v. Lorenz unter Berücksichtigung der von H. Neubauer und F. Lücker[1]) empfohlenen Änderungen.

Es ist darauf zu achten, daß für die Lösungen nur solche Reagenzien verwendet werden dürfen, welche den Anforderungen entsprechen, die nach Merck (Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit) an analytisch reine Stoffe gestellt werden.

1. Sulfat-Molybdän-Reagens.

Man übergießt in einem reichlich 10 *l* fassenden, nicht zu engen Glascylinder mit einer bei 10 *l* Fassungsraum angebrachten Marke 500 *g* Ammoniumsulfat mit 4500 *ccm* Salpetersäure (D 1,4 bei 15° C) und rührt mit einem kräftigen Glasstab etwas um. Vollständige Lösung des Salzes ist nicht erforderlich. Ferner übergießt man in einer Porzellanschale 1500 *g* zerkleinertes Ammoniummolybdat mit etwa 4 *l* siedend heißem Wasser, in dem sich das Molybdat beim Verrühren bald auflöst. Man kühlt die Lösung auf Zimmertemperatur ab, gießt sie unter Umrühren in dünnem Strahl in die ammoniumsulfathaltige Salpetersäure, läßt die Lösung erkalten, füllt dann auf 10 *l* auf, mischt, filtriert und hebt das fertige Reagens in Flaschen aus braunem Glas (möglichst mit eingeschliffenem Stopfen) an einem dunklen und kühlen Ort auf. Zur Abscheidung etwa vorhandener Phosphorsäure läßt man die Lösung vor Benutzung etwa 2 Tage stehen.

[1]) Diese Ztschrft. **51**, 161 (1912).

Im Lauf der Zeit scheiden sich Krusten ab, wodurch das Reagens schwächer wird. Es sollte mindestens 1,315, besser 1,320 spindeln und in 2—3 Wochen verbraucht werden. Meist muß das Reagens vor Gebrauch nochmals filtriert werden. Bei Beachtung dieser Umstände treten keine Schwierigkeiten auf.

2. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure.

Man gießt 30 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) zu 1 *l* Salpetersäure (D 1,20) und mischt.

3. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 (1,19—1,21).

Sie wird hergestellt durch Vermischen von 500 *ccm* Salpetersäure (D 1,40) mit 700 *ccm* Wasser.

4. 2%ige wäßrige Lösung von reinem Ammoniumnitrat.

Die Lösung ist mit 5 *ccm* 20%iger Salpetersäure je Liter anzusäuern.

5. Aceton.

Es genügt das gewöhnliche chemisch reine Aceton des Handels. Das Aceton ist in Flaschen aus braunem Glas aufzubewahren; es hat den Siedepunkt 56,3° und die Dichte 0,797. Für den vorliegenden Zweck brauchbares Aceton muß sich mit dem gleichen Volumen Wasser klar mischen, neutral reagieren, darf keine über 60° C siedenden Anteile enthalten und muß frei von beachtenswerten Mengen Wasser, Ammoniak und Aldehyd sein.

Gebrauchtes Aceton kann durch Destillation wieder verwendbar gemacht werden.

Bestimmung des Zinns auf jodometrischem Wege.

Von

Dr. M. Hegedüs.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Königl. Ungarischen Peter Pázmány-Universität zu Budapest.

(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 26. Juli 1937.]

Th. Benas[1]) stellte die Tatsache fest, daß das von E. Lenssen[2]) stammende Verfahren zur jodometrischen Zinnbestimmung zu niedrige Werte liefert, und behauptete, daß dieser Fehler durch Oxydationsvorgänge veranlaßt würde, die durch den Sauerstoff der Luft bewirkt werden. Die Behauptung von Benas wurde von P. J. S. Borgman[3]) bestätigt, der bewies, daß bei der jodometrischen Zinnbestimmung das Kaliumjodid

[1]) Dissertation, Berlin 1884; vergl. diese Ztschrft. **73**, 52 (1928). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **78**, 193 (1859). — [3]) Nederl. Tijdschrft. Pharm. **8**, 140 (1896); vergl. diese Ztschrft. **60**, 452 (1921).

die Rolle eines Sauerstoff übertragenden Katalysators spielt. Zu dem gleichen Ergebnis gelangten I. M. Kolthoff[1]) und A. Jílek[2]). Natürlich macht sich dieser Fehler auch dann geltend, wenn statt einer 0,1 n-Jodlösung wie bei G. S. Jamieson[3]) eine 0,0167 n-Kaliumjodatlösung als Maßflüssigkeit angewendet wird.

Zur Ausschaltung der schädlichen Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs hatten die genannten Verfasser folgende Maßnahmen eingeführt: 1. In die zur Untersuchung bestimmte, stark saure Zinnlösung wurden Marmorstücke gebracht, so daß die sich entwickelnde Kohlensäure während der Bestimmung die Luft über der Zinnlösung verdrängte. 2. Die Maßflüssigkeit wurde möglichst rasch zugegeben; bei Übertitrierung wurde der Jodüberschuß mit einer 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurückgemessen.

Ein ohne Jodidverwendung durchzuführendes Bestimmungsverfahren hatten F. Fichter und E. Müller[4]) ausgearbeitet, und zwar wurde zur Oxydation des nach H. Zschokke reduzierten Zinns von den Verfassern das Kaliumbromatverfahren nach St. Györy benutzt. Doch fanden A. Boller[5]) wie auch G. Oesterheld und D. Honegger[6]), daß der Endpunkt bei dieser Art des Vorgehens nur dann deutlich erkennbar ist, wenn dem Reaktionsgemisch als Indikator kaliumjodidhaltige Stärkelösung zugefügt wird. Außerdem bewies Boller, daß bei der oxydimetrischen Bestimmung des Zinns nicht nur der Sauerstoff der umgebenden, sondern auch der Sauerstoff der in der Maßflüssigkeit gelösten Luft sich an der Reaktion beteiligt und daß vor allem der letztere stört. Dieser Fehler haftet allen gebräuchlichen oxydimetrischen Zinnbestimmungen an.

Der Löslichkeit des Sauerstoffs entsprechend steigt dieser Fehler bis zu 1,2%, je nachdem die Maßflüssigkeit mehr oder weniger schnell zu der Zinnlösung zugefügt wird. Aber auch die Acidität des Reaktionsgemisches beeinflußt den Oxydationsgrad. Eine durch Lösen von Marmorstücken erzeugte Kohlensäureatmosphäre kann diesen Fehler nicht ausschalten, und ein rasches Zugeben der Maßflüssigkeit wird ihn auch nur vermindern, aber keinesfalls beseitigen. Dementsprechend zeigt die Praxis, daß die gebräuchlichen oxydimetrischen Zinnbestimmungen unabhängig von der Normalität der angewendeten Maßflüssigkeit (0,1 n-Jod-, 0,0167 n-Kaliumjodat- und 0,1 n-Kaliumbromatlösung) alle um

[1]) Diese Ztschrft. **60**, 452 (1921). — [2]) Chem. Listy **17**, 223, 268, 295 (1923); vergl. diese Ztschrft. **67**, 213 (1925/26). — [3]) Americ. Journ. Science **38**, 166 (1912); vergl. auch diese Ztschrft. **58**, 450 (1919). — [4]) Chem. Ztg. **37**, 309 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 709 (1914). — [5]) Dissertation, Zürich 1915; vergl. diese Ztschrft. **61**, 113 (1922). — F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 587 (1923); vergl. diese Ztschrft. **67**, 216 (1925/26). — [6]) Helv. Chimica Acta **2**, 398 (1919); vergl. diese Ztschrft. **60**, 363 (1921).

etwa 1% zu niedrige Werte geben. Um diesen Fehler auszugleichen, werden die Ergebnisse in jedem Fall mit einem empirischen Faktor verbessert. Zur Feststellung dieses Faktors wird daher eine Bestimmung an einem Zinnpräparat „pro analysi" mit der zur Anwendung gelangenden Arbeitsweise und Maßflüssigkeit vorgenommen.

Der Zweck meiner Arbeit war, eine den praktischen Erfordernissen entsprechende maßanalytische Zinnbestimmung auszuarbeiten, die frei von den störenden Wirkungen des in der Maßflüssigkeit gelösten Sauerstoffs ist und somit den gemeinsamen Fehler aller genannten oxydimetrischen Verfahren beseitigt.

Zu diesem Zweck beabsichtigte ich, zur Oxydation des zunächst sorgfältig reduzierten Zinns anstatt der gebräuchlichen verdünnten Maßflüssigkeiten feste Stoffe bezw. starke Lösungen zu verwenden. Jedoch erwiesen sich alle die festen Stoffe, die bei der Oxydation einer Zinnlösung als brauchbar in Betracht kamen (Kaliumbijodat, Kaliumjodat, Kaliumbromat + Kaliumjodid) als nicht verwendbar, da sie die in stärkerer (20%iger) Konzentration vorhandene Salzsäure oxydierten[1]). Zur einwandfreien oxydimetrischen Zinnbestimmung wurde daher eine konzentrierte bezw. gesättigte Jodlösung von kleinem Volumen verwendet. Die Bereitung der Lösung erfolgte für jede Bestimmung in der Weise, daß das genau abgewogene krystallinische Kaliumbromat mit überschüssigem Kaliumjodid zusammen in möglichst wenig destilliertem Wasser unter Ansäuern gelöst wurde. Es war eine der wichtigsten Aufgaben dieser Arbeit, die Menge und das Verhältnis von Kaliumbromat, Kaliumjodid und Salzsäure sowie auch die Art der Bereitung der Lösung festzustellen, wobei die in großer Konzentration vorhandenen Stoffe die stöchiometrische Jodmenge frei machen. Der Gehalt der Lösung an freiem Jod war durch die genau abgewogene Kaliumbromatmenge bestimmt. Der Gehalt der nur einige Kubikzentimeter betragenden konzentrierten Jodlösung an gelöstem Sauerstoff kam praktisch nicht in Betracht; da diese in einem Guß zu der Zinnlösung zugefügt wurde, so war auch für die vorhandene geringe Sauerstoffmenge neben dem plötzlich entstehenden Jodüberschuß keine Gelegenheit zur Reaktion gegeben. Nach beendeter Oxydation kann die Untersuchungsflüssigkeit mit destilliertem Wasser (Auskochen nicht nötig!) stark verdünnt und der Jodüberschuß mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurückgemessen werden. Die Maßflüssigkeit wurde auf Kaliumbromat eingestellt[2]).

Zu den Versuchen verwendete ich Zinn „pro analysi" von der Firma Merck. Drei salzsäurehaltige Stammlösungen wurden hergestellt, die

[1]) In schwefelsaurer Lösung habe ich keine derartigen Versuche vorgenommen; voraussichtlich hätte sich bei dem großen Säuregehalt Jod ausgeschieden. — [2]) Das Einstellen auf Kaliumbromat ergibt identische Werte mit dem auf Kaliumbijodat; daher kann auch derselbe Faktor gebraucht werden.

in je 500 *ccm* I. 2,8979, II. 5,8926 und III. 4,3570 *g* Zinn neben 100 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) gelöst enthielten. Aus Lösung I und II gelangten Anteile von 10,15 *ccm*, aus Lösung III von 19,98 *ccm* zur Einzelbestimmung; somit kamen bei Lösung I 58,8 *mg*, bei Lösung II 119,6 *mg* und bei Lösung III 174,1 *mg* je Versuch zur Anwendung. Die aus Lösung I und II entnommenen Proben wurden mit 20, die aus Lösung III mit 30—35 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) angesäuert. Im Lauf der Arbeit ergab sich, daß aus praktischen Gründen die Mengen so zu wählen waren, daß 1. die je Versuch angewendete Zinnmenge im wesentlichen nicht mehr als 0,15 *g* (entsprechend einem Verbrauch von 25 *ccm* 0,1 n-Lösung) beträgt; 2. die Säurekonzentration C nach Möglichkeit dem Verhältnis 2 HCl:H_2O bis 3 HCl:H_2O entspricht, und daß 3. das Gesamtvolumen der Flüssigkeit 50 *ccm* nicht überschreitet.

Die Bestimmungen wurden in dem von L. Szebellédy[1]) beschriebenen, dem vorliegenden Zweck entsprechend etwas umgestalteten Titrierkolben vorgenommen. Um das Arbeiten zu erleichtern, wurde der Kolbenhals auf etwa 3,5 *cm* Durchmesser erweitert und an Stelle des Bunsenventils der dem Zweck besser entsprechende Göckelsche Aufsatz angebracht. Auch erwies es sich als ratsam, dem etwa 200 bis 250 *ccm* großen, mit Seitenrohr versehenen Kolben der Sicherheit wegen einen breiten Boden zu geben (Abb. 30).

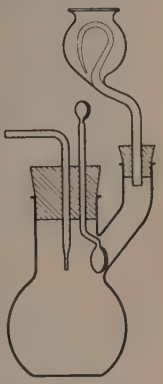


Abb. 30.
Etwa 1/3 der natürlichen Größe.

Vor jeder Bestimmung wurde aus der im Kolben befindlichen, angesäuerten und auf Zimmertemperatur abgekühlten Zinnlösung der gelöste Sauerstoff in der Weise ausgetrieben, daß nach dem Verschließen des weiten Kolbenhalses mit einem zweifach durchbohrten Stopfen 2 *g* grobkrystallinisches Kaliumhydrocarbonat durch die Seitenröhre zu der Lösung hinzugegeben wurde. Das in den Stopfen eingesetzte Gaseinleitungsröhrchen wurde durch einen Gummischlauch mit dem Kohlensäureapparat verbunden; dann wurde die noch im Kolben vorhandene Luft völlig ausgetrieben. Hierauf wurden 3 *g* „Zincum raspatum" und ein kleines Stück Cadmiumblech (etwa 0,20—0,25 *g*) durch die Seitenröhre zu der Lösung hinzugegeben. Bevor das schnell reagierende Zink sich quantitativ gelöst hatte, wurden die in der Seitenröhre haftengebliebenen Zinkkörnchen mit 10 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) in den Kolben gespült und der Glasriegel wurde so eingestellt, daß er die Mündung des Seitenrohres absperrte; dann wurden in das Seitenrohr 1—2 Marmorstücke von etwa 2—2,5 *g* Gesamtgewicht gegeben. Nun wurde der

[1]) Diese Ztschrft. **81**, 26 (1930).

Göckelsche Aufsatz leer auf die Seitenröhre aufgesetzt; nach 1 min langem Durchströmen der Kohlensäure wurde er bis zur Hälfte mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung beschickt, zu der man noch etwas festes Salz hinzugab.

Es erwies sich als ratsam, den Kohlensäurestrom von der Zugabe des Zinks ab zu verstärken; der Kohlensäurestrom erwies sich während der Reduktion bis zum Verschließen des Kolbens mit dem Göckelschen Aufsatz als unentbehrlich. Die Auflösung des Zinks verläuft nämlich unter großer Wärmeentwicklung und beim Nachlassen der Reaktion sinkt die Temperatur plötzlich, so daß die Luft leicht ins Kolbeninnere eindringen kann, wenn kein genügender Kohlensäurestrom dies verhindert. Auch die Anwendung des Cadmiumblechs war wegen der großen Wärmeentwicklung notwendig, denn das reduzierte, schwammige Zinn löst sich bei der hohen Temperatur schnell, und es ist möglich, daß das in Lösung gegangene zweiwertige Zinn dann trotz aller Vorsicht eine gewisse Oxydation erleidet[1]). Das später auf dem Wasserbade langsam sich lösende Cadmium beseitigt diesen Fehler.

Abb. 31. 1/20 der natürlichen Größe.

Ohne Unterbrechung des Kohlensäurestroms wurde das eine Ende des Gummischlauchs mit einem kleinen Glasstab rasch verschlossen und das Gefäß auf das bereits erwärmte Wasserbad gebracht, so daß die darin enthaltene Flüssigkeit in den Dampfraum des Wasserbades gelangte[2]). Die zum vollständigen Auflösen des Zinks (bezw. des Cadmiums) erforderliche Zeitdauer wechselte je nach der angewendeten Menge: Bei Lösung I und II genügten 10—20 min, bei III etwa ½ Stde. Die Prüfung auf vollständige Auflösung muß sorgfältig erfolgen, da kleine ungelöste Zinkstückchen leicht übersehen werden können, was unbedingt zu vermeiden ist. Danach wurden noch auf dem Wasserbad durch Drehen des Glasriegels die Marmorstücke in die Flüssigkeit fallen gelassen. Während der so hervorgerufenen Kohlensäureentwicklung wurde der Kolbeninhalt rasch abgekühlt.

Nach langwierigen Versuchen wurde folgendes Verfahren zur Bereitung der starken Jodlösung als zweckmäßig befunden:

Das bei 100° C getrocknete, fein zerriebene Kaliumbromat „pro analysi" wurde aus einem kleinen, mit Ausleitungsrohr versehenen Glasstöpselgefäß ausgewogen (Abb. 31). Bei Versuchen mit Lösung I wurden 0,06—0,08, bei II 0,08—0,10 und bei III 0,10—0,12 *g* angewendet. Aus praktischen Gründen war es empfehlenswert, die Kaliumbromatmenge der zur Bestimmung gelangenden Zinnmenge anzupassen[3]); die im

[1]) Trotz des Kohlensäurestromes kann mit den nachträglich zugegebenen 10 *ccm* Salzsäure etwas Luft in den Kolben gelangen. — [2]) Eine wesentliche Abkühlung des Kolbeninhalts ist wegen der Volumenänderung zu vermeiden. — [3]) Die Menge des zur Bestimmung gelangenden überschüssigen Jodes beeinflußt die Ergebnisse in keiner Weise.

Laufe der Reduktion sich ausscheidende Zinnmenge kann zur Abschätzung dafür dienen. Das auf 0,1 *mg* genau bestimmte Kaliumbromat und die grob auf der Handwaage abgewogene zehnfache Menge an Kaliumjodid wurden in einem kleinen Erlenmeyerkolben (25 *ccm*) mit destilliertem Wasser unter mäßigem Erwärmen zu 3 *ccm* gelöst. Unmittelbar vor der Bestimmung (die reduzierte Lösung mußte schon abgekühlt sein) wurde in der Weise angesäuert, daß unter beständigem Umrühren der Lösung tropfenweise 2 *ccm* 2 n-Salzsäure zugegeben wurden. Um einen durch Erwärmung verursachten Jodverlust zu vermeiden, stand während des Zusetzens der Erlenmeyerkolben in einer mit kaltem Wasser gefüllten Schale[1]). Solange die angewendete Kaliumbromidmenge 0,1 *g* nicht überschritt, genügten 3 *ccm* destilliertes Wasser zum Lösen des Salzgemisches; bei größeren Einwagen waren 3,5—4 *ccm* erforderlich. Das gleiche gilt für die erwähnten 2 *ccm* Salzsäure. Mit der auf diese Weise hergestellten Jodlösung mußte rasch weiter gearbeitet werden. Nach kurzer Zeit entsteht nämlich in der übersättigten Lösung ein Niederschlag; begann die Ausscheidung des Niederschlags schon während des Zugebens der Jodlösung zu der zu untersuchenden Flüssigkeit, so muß der im Erlenmeyerkolben zurückgebliebene Niederschlag mit wenig destilliertem Wasser zu der schon völlig oxydierten Zinnlösung hinzugefügt werden. Im Fall einer Jodausscheidung wurden zu dem Spülwasser 1—2 Krystalle Kaliumjodid hinzugegeben.

Nach dem Entfernen des Göckelschen Aufsatzes wird noch während der Kohlensäureentwicklung die Jodlösung durch das Seitenrohr in den Kolben gegossen und dort kräftig verrührt. Das stark saure Reaktionsgemisch wird dann mit destilliertem Wasser rasch verdünnt; nachdem man den Erlenmeyerkolben und das Seitenrohr ausgespült und alles Jod quantitativ in den Kolben gebracht hat, wird der große Stopfen entfernt und der Jodüberschuß mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die als Indikator angewendete Stärkelösung wird zu dem auf etwa 150 *ccm* verdünnten Reaktionsgemisch erst kurz vor der Endreaktion zugegeben, da sie sich in der stark sauren Lösung rasch dextrinisiert.

[1]) Es ist ganz besonders wichtig, daß die Kaliumjodidmenge richtig gewählt wird: 1. Um das ausgeschiedene Jod in Lösung zu halten, muß das Kaliumjodid allerdings im Überschuß sein; 2. eine große Kaliumjodidkonzentration ist jedoch ungünstig, da die etwa 20% Salzsäure enthaltende Zinnlösung daraus etwas Jod freimachen kann. Wurde vom Kaliumjodid die zehnfache Menge des abgewogenen Kaliumbromats angewendet, so ergaben sich immer theoretische Werte. — Wichtig ist, daß das Ansäuern der konz. Salzlösung behutsam geschieht. Wurde die Säure rasch oder auf einmal zugefügt, so wurde der Wert des freigewordenen Jods als zu niedrig gefunden; bei Anwendung von konzentrierter Säure wurde das gleiche beobachtet. Es war ebenfalls unmöglich, die Kaliumbromat und Kaliumjodid enthaltende Lösung zur Oxydation des Zinns direkt — d. h. ohne das Jod vorher freizumachen — anzuwenden.

Die Ergebnisse der mit den Lösungen I, II und III nach der angegebenen Arbeitsweise ausgeführten je 6 Parallelversuche sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I.

I.

Einwage: 58,8 *mg* Sn (10,15 *ccm* Lösung I). ~ 9,91 *ccm* Verbrauch an 0,1 n-Lösung.

Verbrauchte Jodlösung *ccm*	Gefunden Sn *mg*	Δ *mg*
9,94	59,0	+ 0,2
9,89	58,7	— 0,1
9,86	58,5	— 0,3
9,91	58,8	± 0
9,89	58,7	— 0,1
9,87	58,6	— 0,2
Mittelwert 9,89	Mittelwert 58,7	Mittelwert — 0,1

II.

Einwage: 119,6 *mg* Sn (10,15 *ccm* Lösung II). ~ 20,15 *ccm* Verbrauch an 0,1 n-Lösung.

20,11	119,4	— 0,2
20,18	119,8	+ 0,2
20,07	119,1	— 0,5
20,08	119,2	— 0,4
20,04	119,0	— 0,6
20,07	119,1	— 0,5
Mittelwert 20,09	Mittelwert 119,3	Mittelwert — 0,3

III.

Einwage: 174,1 *mg* Sn (19,98 *ccm* Lösung III). ~ 29,34 *ccm* Verbrauch an 0,1 n-Lösung.

29,31	174,0	— 0,1
29,28	173,8	— 0,3
29,23	173,5	— 0,6
29,20	173,3	— 0,8
29,19	173,2	— 0,9
29,28	173,8	— 0,3
Mittelwert 29,25	Mittelwert 173,6	Mittelwert — 0,5

Nach längerem Stehen war eine kleine Abnahme des Zinntiters der Stammlösungen zu erkennen. Als Mittelwert je dreier untereinander gut stimmenden Parallelversuche ergab sich bei Lösung I ein Wert von 9,81 *ccm* Lösungsverbrauch statt des ursprünglichen 9,89, bei Lösung II 20,01

statt 20,09; mit Lösung III konnten aus technischen Gründen keine diesbezüglichen Versuche ausgeführt werden. Bemerkenswert ist, daß in jeder der aus je sechs Parallelversuchen bestehenden Gruppen die ersten zwei höhere und dem theoretischen Wert näherstehende Ergebnisse lieferten als der Mittelwert der sechs[1]).

So:

Lösung I. 9,94 und 9,89 (Mittelwert 9,91) *ccm*; Mittelwert der 6 Versuche 9,89 *ccm*.

Lösung II. 20,11 und 20,18 (Mittelwert 20,14) *ccm*; Mittelwert der 2 Versuche 20,09 *ccm*.

Lösung III. 29,31 und 29,28 (Mittelwert 29,29) *ccm*; Mittelwert der Versuche 29,25 *ccm*.

Diese Beobachtung veranlaßte mich dazu, mit dem Zinnpräparat „pro analysi" von Merck direkte Bestimmungen vorzunehmen. In den Kolben wurde je Versuch etwa 0,1 *g* Zinn in Stückchen genau eingewogen und in der Kälte in 20 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) gelöst; hierauf wurde mit 10 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt und die Bestimmung auf die hier angegebene Art vorgenommen. Das Ergebnis der sechs Parallelversuche ist aus Tab. II ersichtlich.

Tabelle II.

Nr.	Eingewogen Sn *mg*	Gefunden Sn *mg*	Δ Sn *mg*
1	108,7	108,7	± 0
2	104,3	104,5	$+ 0{,}2$
3	95,4	95,1	$- 0{,}3$
4	100,6	100,6	± 0
5	101,9	102,2	$+ 0{,}3$
6	99,8	99,1	$- 0{,}7$
			Mittelwert $- 0{,}1$

Aus den in den Tab. I (S. 344) und II mitgeteilten Versuchen ist festzustellen, daß die Versuche mit frisch gelöstem Zinn bessere Werte geben als bei Verwendung einer schon vor längerer Zeit hergestellten Zinnlösung. Zur Klärung dieser Beobachtung habe ich keine Versuche ausgeführt. Jedoch erscheint es wahrscheinlich, daß durch oft wiederholtes Öffnen des Kolbens der Stammlösung durch Verbrennen von Leuchtgas entstandene nitrose Gase in die Lösung geraten sind, die durch Bildung einer kolloiden Metazinnsäure ein Abnehmen des Zinntiters verursachten[2]). Die Gegenwart von nitrosen Gasen stört bekanntlich

[1]) Je zwei Bestimmungen wurden auf einmal angesetzt. — [2]) In der Laboratoriumsluft war mittels des Grieß-Ilosvay-Reagenses Stickoxyd nachzuweisen.

die jodometrische Zinnbestimmung, da durch die katalytische Wirkung des Stickstoffmonoxyds mehr Jod freigemacht wird. Deswegen wurde die Titration selbst in einem von Leuchtgas freien Raume ausgeführt; da die Laboratoriumsluft stark verunreinigt war, erschien es empfehlenswert, das Füllen des Kolbens sowie auch die Reduktion selbst bis zum Verschließen des Gefäßes gleichfalls an einem von nitrosen Gasen freien Ort auszuführen.

Die angegebene Arbeitsweise gestattet die Bestimmung des Zinns auch neben Blei, ohne daß vorher eine Trennung vorgenommen wird, jedoch ist dann das beschriebene Verfahren in folgenden Einzelheiten zu ändern:

Zunächst wird in diesem Fall die salzsaure Lösung vor Beginn der Bestimmung mit überschüssigem trockenen Natriumsulfat versetzt. Bei der Reduktion kann auf die Anwendung des Cadmiumbleches verzichtet werden; seine Aufgabe wird im Laufe der Reduktion durch gleichfalls sich ausscheidendes Blei übernommen, da es sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad erst nach dem Zinn löst. Zum Abspülen des „Zincum raspatum" werden 20—25 *ccm* konz. Salzsäure statt der gebräuchlichen 10 *ccm* angewendet, um das langsame Lösen des Bleis zu beschleunigen. Daß kleine, im Kolben ungelöst zurückgebliebene Bleiteilchen das Ergebnis der jodometrischen Bestimmung ungünstig beeinflußt hätten, wurde nicht beobachtet. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit destilliertem Wasser scheidet sich praktisch alles Blei in Form von Bleisulfat ab. In manchen Fällen war eine kleine Gelbfärbung des Niederschlages festzustellen. Blindversuche zeigten, daß die zum Zurücktitrieren gelangende Jodmenge von dieser Gelbfärbung nicht beeinflußt wird. Im Fall eines gelblichen Niederschlags konnte auf die Anwendung der Stärkelösung nicht verzichtet werden.

Im Verlauf meiner Arbeit gelangten Mengen von etwa 0,1 *g* Zinn neben der gleichen, fünffachen bezw. zehnfachen Bleimenge zur Bestimmung. Bei den Versuchen wurde die mit 10 *ccm* destilliertem Wasser verdünnte Lösung der abgewogenen Zinnmenge in 20 *ccm* konz. Salzsäure mit den genannten Bleimengen in Form von reinstem Bleichlorid (0,14, 0,7 bezw. 1,4 *g*) versetzt.

In Tab. III (S. 347) sind die in dieser Hinsicht durchgeführten Versuche zusammengefaßt.

Bei diesen in Gegenwart von Blei ausgeführten Zinnbestimmungen ist ein geringer Verlust feststellbar, der mit wachsender Blei- bezw. Niederschlagsmenge zunimmt. In den Fällen, in denen ein etwas gelblicher Niederschlag vorlag, war zu beobachten, daß dieser von der Stärkelösung etwas blau gefärbt wurde, wodurch leicht übertitriert wurde. Um dieses zu verhindern, erwies es sich als zweckmäßig, in solchen Fällen

die letzten Tropfen langsam und unter beständigem Umrühren zuzugeben[1]).

Tabelle III.

Nr.	Eingewogen Sn mg	Gefunden Sn mg	Δ Sn mg
			Sn : Pb = 1 : 1.
1	100,5	100,1	— 0,4
2	95,3	95,3	± 0
3	109,4	109,3	— 0,1
4	105,6	105,3	— 0,3
5	100,4	100,1	— 0,3
6	98,5	98,1	— 0,4
			Mittelwert — 0,3
			Sn : Pb = 1 : 5.
1	111,8	110,9	— 0,9
2	99,2	98,5	— 0,7
3	84,5	83,5	— 1,0
4	99,9	99,0	— 0,9
5	97,9	97,6	— 0,3
6	99,6	99,2	— 0,4
			Mittelwert — 0,7
			Sn : Pb = 1 : 10.
1	99,0	97,5	— 1,5
2	97,6	96,4	— 1,2
3	98,7	97,9	— 0,8
4	99,4	97,9	— 1,5
5	96,1	95,0	— 1,1
6	96,1	94,3	— 1,7
			Mittelwert — 1,3

Aus den in vorliegender Arbeit mitgeteilten Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß mit dem angegebenen Verfahren die schädliche Wirkung des in der Maßflüssigkeit gelösten Sauerstoffs vollständig beseitigt wird. Somit wird im Gegensatz zu anderen Zinnbestimmungsverfahren das Einstellen der Maßflüssigkeit auf empirischem Wege sowie die Anwendung eines empirischen Faktors unnötig. Dadurch ist es gelungen, die maßanalytische Bestimmung des Zinnes von einem empirischen Verfahren zu einer den Gesetzmäßigkeiten der Jodometrie entsprechenden Methode zu machen.

[1]) Bei den Niederschlägen, die nicht gelblich waren, oder in den Fällen, in denen die Endtitration behutsam vorgenommen wurde, ergab sich immer ein etwas höherer Wert, d. h. ein kleinerer Fehler.

Aus den mit direkter Einwage vorgenommenen Versuchen ergab sich ein Gehalt des Zinnpräparates von 99,90%. Aus den am Funkenspektrum des Präparates vorgenommenen Beobachtungen war eine der Größenordnung von 0,1% entsprechende Bleimenge in ihm festzustellen[1]).

Die Ausarbeitung der jodometrischen Zinnbestimmung in Gegenwart von Antimon wurde in Angriff genommen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Chromsäure als Bleichromat.

Von

D. Tschawdarov und Newena Tschawdarowa.

[Eingegangen am 9. August 1937].

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Chromsäure erfolgt meistens in der Form von Chromoxyd oder Bariumchromat, während die Bestimmung als Bleichromat in den neuen Leitfäden über analytische Chemie nicht empfohlen wird. Wo dieses Verfahren erwähnt wird[2]), werden auch seine Nachteile erörtert. Z. B. empfiehlt Wolcott Gibbs[3]) das Bleichromatverfahren deswegen nicht, weil das in essigsaurer Lösung erhaltene Bleichromat sehr feinkörnig ist und kaum quantitativ verarbeitet werden kann. Z. Karaoglanov[4]) findet, daß das Bleichromatverfahren zu hohe Resultate liefert, und zwar wahrscheinlich infolge von Hydrolyse des Bleiacetates.

Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[5]) haben aber unlängst gefunden, daß bei einer Abänderung der Bedingungen der quantitativen Fällung des Bleies als Bleichromat das letztere als sehr gut filtrierbarer Niederschlag erhalten wird und daß die so abgeänderte Methode zur Bestimmung des Bleies sehr gute Resultate liefert. L. Guzelj[6]) hat dieses Ergebnis im allgemeinen bestätigt.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, festzustellen, ob die für die Bleibestimmung gut geeignete modifizierte Methode auch zur Bestimmung der Chromsäure in Form von Bleichromat anwendbar ist.

Mehrere Vorversuche, bei denen Kaliumdichromat und Ammoniumchromat als Ausgangsstoffe angewendet wurden, zeigten, daß das erstere

---

[1]) Untersuchung des Königl. Ung. Geologischen Instituts, Budapest. — [2]) A. Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, V, S. 972 (1918). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **12**, 309 (1873). — [4]) Jahrb. der Univ. Sofia, **10/11**, 40, 56 (1914—1915). — [5]) Diese Ztschrft. **81**, 275 (1930); siehe auch Z. Karaoglanov und M. Michov, diese Ztschrft. **103**, 113 (1935). — [6]) Diese Ztschrft. **104**, 107 (1935).

(Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein) für diese Zwecke ungeeignet ist. Zur Prüfung auf Reinheit wurde es einerseits gewichtsanalytisch als Chromoxyd (nach Fällung als Chromihydroxyd bezw. als Mercurochromat) und als Bariumchromat bestimmt, andererseits maßanalytisch auf jodometrischem Wege. Es zeigte sich dabei, daß das Präparat Polychromat enthielt. Da die Ergebnisse der Bestimmungen nach den verschiedenen Methoden nicht übereinstimmten, haben wir das Kaliumdichromat als Ausgangsstoff aufgegeben und entsprechende Untersuchungen mit Ammoniumchromat unternommen. Die Prüfung dieses Präparates auf Reinheit wurde in folgender Weise ausgeführt:

1. Direkt durch quantitative Zersetzung beim Erhitzen: Proben von je 0,5000 *g* Ammoniumchromat wurden in Roseschen Tiegeln mit unglasierten Deckeln 2 Stdn. bei 150—160° C, 18—20 Stdn. bei 180—200° C, 2 Stdn. bei allmählicher Temperatursteigerung von 200—250° C, dann über freier Flamme und schließlich im elektrischen Ofen bei 1000—1100° erhitzt.

2. Jodometrisch. Die Titerstellung der Natriumthiosulfatlösung erfolgte mit Jod in stark salzsaurer Lösung, da das durch Chromat befreite Jod in stark salzsaurer Lösung bestimmt werden sollte[1]).

3. Als Bariumchromat und 4. als Chromoxyd sowohl beim Fällen (nach Reduktion) als Chromhydroxyd als auch beim Fällen als Mercurochromat.

Die zahlreichen Versuche, die wir in dieser Beziehung ausgeführt haben, sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Nr.	Einwage $(NH_4)_2CrO_4$	Gefällt als	Gewogen als	Gefunden Cr_2O_3 %
1	0,5000 *g*	$BaCrO_4$	$BaCrO_4$	50,36—50,40
2	„ „	$Cr(OH)_3$	Cr_2O_3	50,30
3	„ „	Hg_2CrO_4	Cr_2O_3	49,64
4	„ „	Jodometrische Bestimmung		50,05—50,11
5	„ „	Quantitative Zersetzung beim Erhitzen	Cr_2O_3	50,10—50,14

Es folgt aus diesen Ergebnissen, daß nur die Resultate der direkten und der jodometrischen Bestimmung gut übereinstimmen, während die Werte der Bestimmungen als Bariumchromat und Chromoxyd etwas hoch und die Resultate des Mercurochromat-Verfahrens zu niedrig ausfallen (theoretischer Wert 49,98%).

[1]) I. M. Kolthoff, diese Ztschrft. 59, 401 (1920).

Auf Grund dieser ausführlichen Untersuchungen nehmen wir an, daß unser Präparat 50,12% Cr_2O_3 enthält.

Bestimmung der Chromsäure als Bleichromat.

Es wurden je 0,5000 *g* des untersuchten Ammoniumchromates in 300 *ccm*-Bechergläsern aus Jenaer Glas in Wasser gelöst; die Lösung wurde mit einer bestimmten Menge an 2 n-Salpetersäure angesäuert; dann wurde auf etwa 200 *ccm* verdünnt, bis zum Sieden erhitzt und mit 30 *ccm* einer Bleinitratlösung, die 3,5 oder 5 *g* $Pb(NO_3)_2$ enthielten, gefällt. Die Fällung erfolgte durch tropfenweisen Zusatz und unter beständigem Rühren mit einem Glasstab. Nach 6—12 Stdn. wurde der Niederschlag durch Schottsche Filtertiegel $\frac{1\,G}{3}$ filtriert, zuerst mit kaltem[1]), alsdann mit heißem Wasser gewaschen und bei 160—180° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. II (S. 351) angegeben.

Es folgt aus diesen Versuchsergebnissen:

1. Bei zu schwacher Ansäuerung der Lösung fallen die Resultate etwas zu hoch aus (bis 0,2%).

2. Entspricht die Menge der zugesetzten 2 n-Salpetersäure 12—20 *ccm* für 200 *ccm* Lösung, so sind die erhaltenen Zahlenwerte sehr befriedigend. Sie stimmen außerdem ganz gut mit dem Gehalt des Ammoniumchromats an Chromoxyd überein und hängen fast nicht von einem Überschuß an Fällungsmittel ($Pb[NO_3]_2$) ab, wenn die davon zugesetzte Menge zwischen 3,5 und 5 *g* schwankt.

3. Wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedehitze, in letzterem Fall aber rasch, durchgeführt wird, so erhält man zu hohe Resultate.

4. Wird der Niederschlag nur mit kaltem Wasser gewaschen, so sind die Resultate um etwa 0,1% zu hoch.

Über den Einfluß verschiedener Anionen.

Mit den in Tab. III (S. 352) mitgeteilten Versuchen wurde der Einfluß von Chlor- und Acetat-Ionen auf die mit diesem Verfahren erzielten Werte untersucht. Die Fällungen wurden wie vorher, im übrigen aber unter den in Tab. III angegebenen Versuchsbedingungen ausgeführt.

Es folgt aus diesen Ergebnissen:

1. Die Gegenwart von Chlor-Ionen bedingt zu hohe Resultate. Es zeigte sich dabei, daß die Niederschläge chlorhaltig sind. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Bildung von Chlorochromat $(PbCl)_2CrO_4$.

[1]) Das Auswaschen des Niederschlags zuerst mit kaltem Wasser bezweckte, die Hydrolyse des Bleinitrates zu vermeiden.

Tabelle II.

Nr.	Fällungslösung			Fällungsmittel in 30 *ccm* Wasser gelöst	Gewogen $PbCrO_4$	Cr_2O_3	
	$(NH_4)_2CrO_4$	Wasser	2 n-Salpetersäure			gefunden	Differenz (gegen 50,12%)
	g	*ccm*	*ccm*		*g*	%	%
1	0,5000	197	3	3,5 *g* $Pb(NO_3)_2$	1,0696	50,31	+ 0,19
2	„	194	6	„ „ „	1,0677	50,22	+ 0,10
3	„	191	9	„ „ „	1,0668	50,17	+ 0,05
4	„	188	12	„ „ „	1,0657	50,12	± 0
5	„	185	15	„ „ „	1,0662	50,15	+ 0,03
6	„	185	15	5 „ „	1,0656	50,12	± 0
7	„	182	18	3,5 „ „	1,0665	50,16	+ 0,04
8	„	182	18	5 „ „	1,0657	50,12	± 0
9	„	179	21	3,5 „ „	1,0651	50,09	— 0,03
10	„	179	21	5 „ „	1,0658	50,13	+ 0,01
11	„	176	24	3,5 „ „	1,0640	50,04	— 0,08
12	„	176	24	5 „ „	1,0654	50,11	— 0,01
13	Der Niederschlag wurde 5mal mit heißem Wasser gewaschen; sonst wie bei Versuch 4			3,5 „ „	1,0673	50,20	+ 0,08
14	Der Niederschlag wurde 8mal mit heißem Wasser gewaschen; sonst wie bei Versuch 4			„ „ „	1,0658	50,13	+ 0,01
15	Die Fällung wurde kalt ausgeführt; sonst wie bei Versuch 4			„ „ „	1,0877	51,16	+ 1,04
16	Die Fällung erfolgte durch rasches Zufügen der Fällungslösung; sonst wie bei Versuch 4			„ „ „	1,0804	50,81	+ 0,69
17	Die Fällung wurde rasch und kalt ausgeführt; sonst wie bei Versuch 4			„ „ „	1,1083	52,13	+ 2,01
18	Der Niederschlag wurde nur mit kaltem Wasser gewaschen; sonst wie bei Versuch 4			„ „ „	1,0679	50,23	+ 0,11

Tabelle III.

Nr.	Fällungslösung			Fällungsmittel in 30 *ccm* Wasser gelöst	Gewogen $PbCrO_4$	Cr_2O_3	
	$(NH_4)_2CrO_4$	Wasser	angesäuert mit			gefunden	Differenz (gegen 50,12 %)
	g	*ccm*			*g*	%	%
1	0,5000	197	2,5 *ccm* 2 n-Salzsäure	3,5 *g* $Pb(NO_3)_2$	1,0694	50,30	+ 0,18
2	„	195	5 „ „	„ „	1,0705	50,35	+ 0,23
3	„	190	10 „ „	„ „	1,0672	50,19	+ 0,07
4	„	188	12 *ccm* 2 n-Salpetersäure + 2 *g* KCl	5 *g* „	1,0805	50,82	+ 0,70
5	„	188	12 *ccm* 2 n-Essigsäure	4 *g* $Pb(CH_3COO)_2$	1,0730	50,47	+ 0,35
6	„	168	32 „ „	„ „	1,0727	50,45	+ 0,33
7	„	135	65 „ „	„ „	1,0749	50,56	+ 0,44
8	„	158	18 *ccm* 2 n-Salpetersäure + 24 *ccm* 2 n-Essigsäure	5 *g* $Pb(NO_3)_2$	1,0666	50,16	+ 0,04

Der Fehler bei der Fällung in Gegenwart von Salzsäure erhöht sich mit der Zunahme des Gehalts an Salzsäure und nimmt dann wegen der lösenden Wirkung der Salzsäure ab.

2. Wird die Fällung aus essigsaurer Lösung mit Bleiacetat ausgeführt, so sind die Resultate ebenfalls zu hoch (um 0,3—0,4% für Cr_2O_3). Außerdem sind die Niederschläge sehr feinkörnig.

3. Die Gegenwart der Essigsäure übt keinen Einfluß auf die Resultate und auf die Struktur des Niederschlags aus, wenn die Fällung in Gegenwart von Salpetersäure und mit Bleinitratlösung ausgeführt wird (Versuch 8).

Über den Einfluß von verschiedenen Kationen.

Die Versuche, mit denen wir den Einfluß von verschiedenen Kationen auf die Ergebnisse des Bleichromatverfahrens untersucht haben, sind in Tab. IV zusammengestellt. Darin wird auch angegeben, wie die Fällungen ausgeführt worden sind.

Tabelle IV.

Nr.	Fällungslösung			Fällungsmittel, in 30 *ccm* Wasser gelöst	Gewogen $PbCrO_4$	Cr_2O_3	
	$(NH_4)_2CrO_4$ *g*	Wasser *ccm*	außer 12 *ccm* 2n-HNO_3 zugesetzt		*g*	gefunden %	Differenz (gegen 50,12 %) %
1	0,5000	200	2 *g* NH_4NO_3	5 *g* $Pb(NO_3)_2$	1,0662	50,15	+ 0,03
2	„	„	2 „ $NaNO_3$	„ „ „	1,0657	50,12	± 0
3	„	„	10 „ „	„ „ „	1,0704	50,34	+ 0,22
4	„	„	2 „ KNO_3	„ „ „	1,0656	50,12	± 0
5	„	„	10 „ „	„ „ „	1,0681	50,24	+ 0,12
6	„	„	1,4 „ $Ca(NO_3)_2$	„ „ „	1,0657	50,12	± 0
7	„	„	0,7 „ $Sr(NO_3)_2$	„ „ „	1,0652	50,10	— 0,02
8	„	„	0,7 „ $Ba(NO_3)_2$	„ „ „	1,0661	50,14	+ 0,02
9	„	„	2 „ $Mg(NO_3)_2$	„ „ „	1,0667	50,17	+ 0,05
10	„	„	1,6 „ $Zn(NO_3)_2$	„ „ „	1,0659	50,13	+ 0,01
11	„	„	4 „ $Al(NO_3)_3$	„ „ „	1,0656	50,12	± 0
12	„	„	4 „ $Fe(NO_3)_3$	„ „ „	1,0665	50,16	+ 0,04
13	„	„	0,8 „ $Mn(NO_3)_2$	„ „ „	1,0648	50,08	— 0,04
14	„	„	0,8 „ $Cd(NO_3)_2$	„ „ „	1,0673	50,20	+ 0,08
15	„	„	0,8 „ $Cu(NO_3)_2$	„ „ „	1,0659	50,13	+ 0,01

Bei diesen Versuchen wurden die Fällungen ebenfalls heiß und tropfenweise vorgenommen. Man ersieht aus den Ergebnissen dieser Bestimmungen, daß das Verfahren auch in Gegenwart von bedeutenden Konzentrationen der Kationen: $NH_4^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ gute Resultate liefert, sobald die Fällung aus einer zweckmäßigen salpetersauren Lösung erfolgt.

Zusammenfassung.

Die Ausführung einer Chromsäurebestimmung nach dem neuen Verfahren gestaltet sich wie folgt: Die Lösung, in der die Chromsäure als Bleichromat bestimmt werden soll, wird mit 10—15 *ccm* 2 n-Salpetersäure für je 200 *ccm* der zu untersuchenden Lösung angesäuert, bis zum Sieden erhitzt und langsam[1]), unter stetigem Umrühren, mit etwa 30 *ccm* einer 3—5 *g* Bleinitrat enthaltenden Lösung gefällt. Nach 6—12 Stdn. wird durch einen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 3 abfiltriert, dann einige Male mit kaltem Wasser und schließlich mit heißem Wasser gewaschen. Darauf wird bei 160—180° C bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Das Verfahren liefert sehr gute Resultate, wenn die zu fällende Lösung außer Chromat-Ionen nur noch Nitrat-Ionen enthält. Die Anwesenheit von Chlor-Ionen verursacht positive Fehler. Acetat-Ionen haben keinen Einfluß, wenn die salpetersaure Lösung freie Essigsäure enthält. Ist aber die zu fällende Lösung acetathaltig oder wird die Fällung mit Bleiacetat ausgeführt, so treten die Nachteile der alten Methode zur Bestimmung der Chromsäure als Bleichromat auf, die Niederschläge sind sehr feinkörnig (schwer filtrierbar) und die Resultate fallen zu hoch aus.

Das Bleichromat-Verfahren gestattet die Bestimmung der Chromsäure auch in Anwesenheit von $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$.

Das abgeänderte Bleichromat-Verfahren erweist sich als ein sehr sicheres Mittel zur Bestimmung von Chromaten, Chromtrioxyd und auch von Chrom in Mineralien, vorausgesetzt, daß nach der Oxydation (in Alkalilösung mit Peroxyd) das Einführen anderer Anionen, außer Nitrat-Ionen, vermieden wird.

Sofia, Institut für analytische Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

K. Fresenius.

Gußeisen und Stahl. Zur elektrolytischen Methode zur Heraustrennung nichtmetallischer Einschlüsse in Stählen bringt O. L. Bihet[2]) Beiträge. Schon früher, besonders von G. R. Fitterer und von F. W. Scott[3]), ist das Trennen von Einschlüssen in Stahl auf elektrolytischem Wege empfohlen worden, doch entstanden

[1]) Tropfenweise; eine Fällung dauert 5—10 min. — [2]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 257 (1935). — [3]) R. Castro und A. Portevin, Rev. Métallurgie **29**, 414. 449, 492, 553 (1932); siehe auch **33**, 400, 448, 516, 574, 627, 671 (1936).

auf diese Weise gewisse Schwierigkeiten. Der Verfasser hat dadurch Abhilfe geschaffen, daß er gewissermaßen zwei Elektrolysen mit Hilfe getrennter Anoden, aber gemeinsamer Kathode, ausführt. Die eine Anode ist das Stahlstück, aus welchem die nichtmetallischen Einschlüsse herausgelöst werden sollen; es stellt eine lösliche Anode dar. Die andere Anode besteht aus Graphit und ist unlöslich. Die negativen Ionen des Elektrolyten, einer Eisensalzlösung, entladen sich daran. Durch sekundäre Reaktion mit dem Wasser entsteht dabei Sauerstoff, wobei die Säure wieder auftritt. Nimmt man die Menge an gelöstem Eisen = 100% und die Menge des gefällten = 50% an, so sieht man, daß für die gleichen Strommengen von 1 Amp. entsprechend an jeder Anode im Verlauf von 50 Stdn. 1) 50% Eisen von der löslichen Anode gelöst werden; 2) 25% Eisen an der Kathode durch den bei der löslichen Anode eintretenden Strom niedergeschlagen werden; 3) 25% Eisen an der Kathode durch den an der unlöslichen Graphitanode eintretenden Strom niedergeschlagen werden. Die Gleichheit der Mengen des gelösten und des niedergeschlagenen Eisens ist so gewährleistet unter der Bedingung, daß das Verhältnis der beiden Ströme richtig gewählt wurde. Abb. 32 zeigt nun den benutzten Apparat: A Graphitgefäß (Inhalt 3 *l*), B Chromnickeldrahtnetz, C der zu untersuchende Stahlbarren, D Glasrohr, E Tiegel zum Sammeln der nichtmetallischen Einschlüsse. Die drei Elektroden sind konzentrisch angeordnet. In der Mitte befindet sich die Anode aus dem zu untersuchenden Stahl, welche in geeigneter Weise in Rotation versetzt wird (60—120 Umdr./min). Dadurch erhält man die Zusammensetzung des Elektrolyten im ganzen Apparat gleichförmig. Die Unbeweglichkeit des Elektrolyten würde Polarisationserscheinungen durch Verarmung der anodischen Schicht (Passivität) und dadurch schlechte Lösung der Anode hervorrufen. Ein Metalldrahtnetz aus Chromnickeldraht dient als gemeinsame Kathode für beide Elektrolysen. Die Graphitanode wird durch die Seitenwände des Gefäßes gebildet, welches aus einer Elektrode eines Lichtbogenofens aus Acheson-graphit gedrechselt wurde; der Boden des Gefäßes ist durch eine Paraffinschicht isoliert. Die Stromdichte ist so sehr einheitlich und sehr niedrig. Ein beiderseits offenes Glasrohr umgibt den oberen Teil des Stahlbarrens und hat den Zweck, die Stromlinien nach unten zu richten, so daß das Lösen des Musters von unten beginnt und dadurch vermieden wird, daß vorzeitig dickere Teile der Anode sich ablösen und hinabfallen. Das Stahlmuster hat die Maße $12 \times 12 \times 70\ mm$. Der oberste, der Luft ausgesetzte Teil ist paraffiniert, um Oxydation zu verhüten. Die Strom-

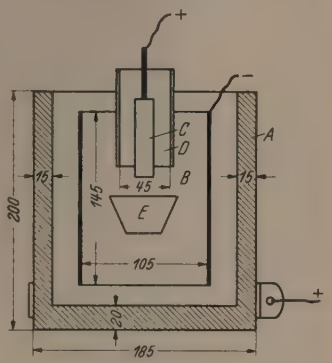


Abb. 32.

zuleitung geschieht mittels eines darangelöteten dicken Kupferdrahtes, der zugleich als Halter dient. Ein unter dieser Anode befindlicher Porzellantiegel sammelt den größten Teil der abgeschiedenen Nichtmetall-Einschlüsse; der Rest wird nach Beendigung der Elektrolyse durch Filtration des Elektrolyten gewonnen. Für die in der Abbildung angegebenen Abmessungen des Apparates haben sich die Strommengen von 0,6 Amp. für die Eisenanode und 0,9 Amp. für die Graphitanode bewährt. Der Elektrolyt ist Gegenstand langer Untersuchungen gewesen. Die Anwendung organischer Säuren, welche als Pufferlösung vorteilhafte Verwendung fänden, bietet die Schwierigkeit, passivierend zu wirken und nicht eine genügende Stromdichte zur Auflösung des Eisens zuzulassen. Ein Zusatz von Halogen kann in dieser Hinsicht Abhilfe schaffen, und es ist dem Verfasser gelungen, durch eine Sonderbehandlung einen brauchbaren Elektrolyten zu schaffen. Man löst 20 *g* krystallisierte Citronensäure, 100 *ccm* Normallauge, 1 *g* Jodkalium, füllt zum Liter auf und elektrolysiert die Lösung mit einer Anode aus reinem Eisen und einer Kathode aus einem Chromnickeldrahtnetz; man benutzt einen Strom von 1 Amp. Die Acidität der Lösung nimmt infolge des Eintritts von Eisen ab; man unterbricht die Elektrolyse, wenn die p_H-Zahl den Wert von etwa 6 (p_H der Fällung des Ferrohydroxyds) erreicht hat, was durch sehr starkes Dunkelwerden der Lösung erkannt wird. Man filtriert die Lösung und bewahrt sie so gebrauchsfertig in braunen Flaschen unter Lichtabschluß auf. — Das Verfahren hat sich in vielen Fällen gut bewährt. Die weitere Bestimmung der Natur der so abgeschiedenen nichtmetallischen Einschlüsse ist natürlich eine Frage für sich.

Über die Aluminiumbestimmung in Gußeisensorten, gewöhnlichen Stählen und Chromstählen berichtet J. Mignolet[1]). Man entfernt die Metalle, welche in saurer Lösung fällbar sind, und führt Eisen, Aluminium und Chrom in Ferrate, Aluminate und Chromate mittels Natriumsuperoxyds über. Aufkochen schlägt dann Ferrihydroxyd nieder, während Aluminat und Chromat in Lösung bleiben. Das Aluminat wird schließlich vom Chromat durch Fällen des Aluminiums als Hydroxyd durch eine alkalische Nitratlösung getrennt.

Ausführung: Man erwärmt 1,25 *g* Stahl mit 10 *ccm* konz. Salzsäure, dampft sorgfältig allmählich zur Trockne und wiederholt diese Behandlung unter Zusatz von 3—5 *ccm* konz. Salzsäure, verdünnt mit heißem Wasser zu 80 *ccm*, leitet in der Wärme Schwefelwasserstoff hindurch, läßt im Schwefelwasserstoffstrom erkalten, filtriert durch ein Filter (Weißband Schleicher & Schüll 9 *cm*) und wäscht mit heißem Wasser aus. Hierbei bleiben Cu, W, Mo und SiO_2 auf dem Filter. Man läßt das Filtrat 10 min kochen, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, und dann völlig abkühlen, neutralisiert annähernd mit Ammoniak, derart, daß die Flüssigkeit schwach sauer und somit klar bleibt, gibt dann in kleinen Mengen 7—8 *g* reines Natriumsuperoxyd zu, kocht auf und füllt in einen 250 *ccm*-Meßkolben um, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf, filtriert das Ferrihydroxyd durch ein trocknes Weißbandfilter (15 *cm* von

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 126 (1935).

Schleicher & Schüll) ab. Dann bringt man das Filtrat in eine Berliner Porzellanschale von 600 *ccm*, kocht auf, um den Sauerstoff völlig zu verjagen, verdünnt auf etwa 400 *ccm* und fügt Salpetersäure (1 : 1) bis zur fast völligen Neutralisation (die Lösung soll basisch bleiben) hinzu. Das Aluminium wird als Hydroxyd gefällt. Nach dem Aufkochen wird durch ein Schwarzbandfilter (12 *cm* von Schleicher & Schüll) filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das in *g* erhaltene Gewicht, multipliziert mit 53,3 ergibt den Aluminiumgehalt in%. Anmerkung: Enthält der untersuchte Stahl Titan, so findet sich ein Teil dieses Elements (wie bei allen anderen Methoden) im Aluminiumniederschlag. Man hat in diesem Fall das Titan besonders zu bestimmen und es vom Ergebnis abzuziehen. Das Natriumsuperoxyd muß so rein wie möglich sein; man mache daher Blindbestimmungen, besonders bei Ingebrauchnahme neuer Reagenzien.

Eine Bemerkung zur Kohlenstoffbestimmung in unoxydierbaren Chrom- und Ferrochrom-Stählen veröffentlicht E. Bascou[1]). Die übliche Methode der Kohlenstoffbestimmung in Stählen (Verbrennen im Sauerstoffstrom und volumetrische Bestimmung des erhaltenen Kohlendioxyds nach Absorption über Kalilauge) versagt leicht, wenn Chrom-, Chromnickel- und Ferrochromstähle vorliegen; trotz zugegebener Oxydationsmittel wird die Verbrennung bei einem Chromgehalt von 15% und mehr unvollkommen. Man kann sich von der Art der Verbrennung überzeugen, wenn man den Verbrennungsrückstand im Schiffchen nach dem ersten Überleiten des Sauerstoffs betrachtet. Ist die Legierung nicht geschmolzen, haben die Späne ihre Form bewahrt, so kann man schon schließen, daß die Verbrennung unvollkommen war. Ehe man also in diesem Falle das Schiffchen herauszieht, sollte man vorher zum zweiten Male Sauerstoff darüber leiten. Zu diesem Zweck genügt es, das von der ersten Verbrennung übrige Gas ins Freie zu entlassen, was leicht möglich ist, wenn man die volumetrische Meßvorrichtung mit einer besonderen entsprechenden Rohrleitung oder einem Dreiwegehahn versieht. Ist die erste Verbrennung vollständig, so soll das zweite Überleiten von Sauerstoff in das Verbrennungsrohr kein Kohlendioxyd mehr liefern. Dies ist im allgemeinen aber nicht der Fall bei nicht oxydierbaren Stählen und erst recht nicht bei Ferrochromstählen. Enthalten die Legierungen 60% Chrom und wenigstens 1% Kohlenstoff, so muß man zwei- bis dreimal aufeinanderfolgend Sauerstoff über das gleiche Schiffchen streichen lassen, um das Ende der Verbrennung zu erreichen. Die Verbrennung läßt sich fördern durch Erhöhung der Ofentemperatur, Verminderung des Schmelzpunktes der Legierung und Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels (d. h. eines Katalysators). Der Verfasser hat die Ofentemperatur auf 1300° C getrieben, einen Höchstwert, den man im Interesse der Haltbarkeit der Rohre und der Silitheizwiderstände nicht überschreiten sollte. Als Oxydationsmittel wurden Kupferoxyd, Bleiglätte, Mennige, Bleisuperoxyd, Bleichromat, als Fluß-

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 83 (1935).

mittel Wismut, Wismuttetroxyd, Zinn, Antimon, Stahl, Eisen, Kupfer und Aluminium verwendet; Versuche mit Würtzscher Legierung aus Zinn und Aluminium in wechselnden Verhältnissen (1:1, 1:2) wurden ebenfalls angestellt. Alle diese Katalysatoren bringen zwar eine Verbesserung der Oxydationswirkung, aber ihr Einfluß ist ungleichmäßig; bald schmelzen sie vorzeitig, bekleiden die zu analysierenden Späne mit ihren Oxyden und entziehen sie so der Wirkung des Sauerstoffs — dies geschieht besonders bei Wismut und Kupfer —, bald tritt die Wirkung des Katalysators zu langsam ein und die Zündung, die lebhafte Verbrennung der Legierung, erfolgt zu spät; dies trifft für Aluminium zu, welches sich dann mit einem Schutzhäutchen von Tonerde umgibt. Es kann also nicht als Katalysator dienen. Am besten bewährte sich ein Gemisch von 1 Gewichtsteil Wismuttetroxyd, 10 Gewichtsteilen Bariumsuperoxyd und 22 Gewichtsteilen von im Wasserstoffstrom reduziertem Eisen in Pulverform. Von diesem Gemisch aus reinen Substanzen sollen jedesmal nur kleine Mengen zum Gebrauch hergestellt werden, damit die Gleichartigkeit der Zusammensetzung gewährleistet ist. Der Kohlenstoffgehalt des Gemisches ist zu vernachlässigen (0,1%), doch soll man ihn zur Bestimmung unoxydierbarer Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt jedesmal kontrollieren. Das Gemisch wird in das Schiffchen mit den zu untersuchenden feinen Metallbohrspänen gebracht. Man verwendet, um gute Resultate zu erzielen, 50 *mg* für unoxydierbare Stähle vom Typus 18/8, 100 *mg* für widerstandsfähige Stähle mit 20—25 Chrom, 200 *mg* für Ferrochrom. K. Fresenius.

Über die Bestimmung von Arsen und Antimon in Hartblei berichtet J. Willemme[1]). Im Gegensatz zu den klassischen Methoden, von denen eine kurze Übersicht gegeben wird und welche keine befriedigenden Ergebnisse liefern, gibt der Verfasser eine neue Methode an, deren Grundgedanke folgender ist: Man reduziert die Arsen- und Antimonverbindungen mittels Zinns in konz. Schwefelsäure zu Verbindungen der arsenigen und antimonigen Säure und titriert dann Arsen und Antimon mit Kaliumbromat; weiter reduziert man die Arsen- und Antimonverbindungen mit Methylalkohol und dann mit Natriumsulfit, treibt durch Kochen den gebildeten Arsenigsäure-Methylester ab und titriert das Antimon mit Kaliumbromat. Das Arsen errechnet man aus der Differenz. Ausführung (As + Sb): Man löst 2,6666 *g* Hartblei in einem 200 *ccm*-Meßkölbchen mit 150 *ccm* Salpetersäure (1:1) unter Erwärmen, jedoch ohne zu kochen; die Lösung soll völlig klar sein. Man setzt nun vorsichtig, anfangs tropfenweise unter gutem Umschütteln 45 *ccm* einer Mischung von 2 Raumteilen konz. Schwefelsäure mit 1 Raumteil Wasser zu, damit der fortschreitend entstehende Bleiniederschlag nicht Arsen und Antimon einschließen kann, kühlt ab und füllt zur Marke mit Wasser auf, filtriert durch ein trocknes Filter und bringt 150 *ccm* = 2 *g* der Probe in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben. Dann dampft man bis zum Auftreten weißer Nebel ein,

[1]) Chim. et Ind. 15. Congr. Bruxelles I, 166 (1935).

fügt etwa 1,5 *g* reine Zinnspäne hinzu, kocht, bis das Zinn völlig gelöst und das gebildete Schwefeldioxyd vertrieben ist, läßt erkalten, fügt 100 *ccm* 5%ige Salzsäure zu und titriert nach dem Erkalten durch tropfenweises Zusetzen der Kaliumbromatlösung, welche 2,7 *g/l* enthält, unter Zusetzen von 2 Tropfen 1%iger Methylorangelösung als Indikator. — Antimonbestimmung (Sb): Man löst 2 *g* Blei in einem 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben in 50 *ccm* konz. Salzsäure, erwärmt leicht und setzt nach Beendigung der Einwirkung 5—10 *ccm* Bromsalzsäure zu, dampft bis zum völligen Verjagen des Broms ein, fügt 75 *ccm* konz. Salzsäure und 10 *ccm* Methanol zu, läßt unter einem gut ziehenden Abzug (wegen der Giftigkeit der flüchtigen Arsenverbindung!) 30 min kochen, fügt 50 *ccm* konz. Salzsäure und 10 *ccm* Methanol zu und bringt wieder zum Kochen bis zum Eindampfen auf das halbe Volumen. Dann fügt man 50 *ccm* heißes Wasser und 3—4 *g* krystallisiertes Natriumsulfit hinzu und kocht auf, um die schweflige Säure zu verjagen, dabei soll die Höhe der Flüssigkeitsschicht wenigstens 1 *cm* abnehmen. Man titriert nun in der Wärme durch tropfenweisen Zusatz von Kaliumbromatlösung (2,7 *g/l*) und 2 Tropfen Methylorangelösung als Indikator.

Berechnung I As:

$$\frac{(\text{Ablesung (As + Sb)} - \text{Abl. Sb}) = \text{Abl. A(s} \times 0{,}00365^*) \times 100}{2} = \%\ \text{As.}$$

$$\text{II Sb:}\ \frac{\text{Ablesung Sb} \times 0{,}005882^*) \times 100}{2} = \%\ \text{Sb.}$$

Zahlreiche Probeanalysen, die in Tabellen zusammengestellt im Original einzusehen sind, zeigen gute Übereinstimmung (mit 0,1—0,02% Abweichung) der raschen und billigen Methode für industrielle Zwecke.

K. Fresenius.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Milch. Vergleichende Untersuchungen über verschiedene Methoden zur Bestimmung eines Wasserzusatzes zu Milch haben H. Mohler und H. Forster[1]) angestellt. Unter Zugrundelegung der Gesetze von G. Wiegner besprechen die Verfasser die üblichen Methoden zur Bestimmung eines Wasserzusatzes zu Milch. Zur Berechnung eines Wasserzusatzes aus der Leitfähigkeit stellen die Verfasser folgende Formel auf:

$$y = 0{,}37\,x + 0{,}0012\,x^2,$$

in der y die Differenz der Leitfähigkeitswerte von normaler und gewässerter Milch, x der auf 100 Teile gewässerter Milch bezogene Wasser-

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **27**, 113 (1936). — *) Titer der Kaliumbromatlösung, wie er durch Arbeiten mit genau gewogenen As- und Sb-Mengen ermittelt wurde.

zusatz ist. Bei kleinen Wässerungen (bis 20%) vereinfacht sich die Formel auf die Gleichung:

$$y = 0{,}37x.$$

Eine Einheit im Leitfähigkeitswert entspricht einer Wässerung von 2,7%. Die Verfasser haben sich dann weiter mit der von L. Mathieu und L. Ferré[1]) vorgeschlagenen Molekularkonstante befaßt. Von den vielen Abänderungen dieser Methode liefert diejenige von I. J. Ryan und G. T. Pyne[2]) neben der Gefrierpunktsbestimmung die zuverlässigsten Werte. Nachstehend die Arbeitsvorschrift: Zunächst wird die Refraktion nach E. Ackermann[3]) bestimmt, nur daß an Stelle von Calciumchlorid eine 47%ige Lösung von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ verwendet wird. Die Lösung soll im Zeiss-Refraktometer 26^0 zeigen. Weiterhin werden die Chloride bestimmt, indem man 10 *ccm* des Serums mit 5 *ccm* 5 n-Salpetersäure und 5 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt und nach dem Mischen den Silberüberschuß mittels 0,1 n-Rhodanidlösung gegen Ferrisulfat zurücktitriert. Schließlich werden die löslichen Phosphate in der Milch bestimmt. Man setzt zu 10 *ccm* Milch 5 Tropfen 0,5%ige Phenolphthaleinlösung und rasch 1 Tropfen gesättigte, neutrale Kaliumoxalatlösung. Nach 1—2 min titriert man mittels 0,1 n-Natronlauge auf Schwachrot gegen eine Standardlösung aus 10 *ccm* Milch und 1 Tropfen alkoholischer 0,01%iger Fuchsinlösung. Man setzt jetzt zur Versuchslösung 2 *ccm* 0,1 n-Natronlauge und 1 *ccm* 0,1 m Calciumchloridlösung hinzu und titriert nach 1 min mit 0,1 n-Schwefelsäure auf die Farbe der auf gleiches Volumen gebrachten Standardlösung. Die Differenz zwischen den 2 *ccm* Laugenüberschuß und zurücktitrierter Lauge entspricht dem löslichen Phosphat. 1 *ccm* Lauge = 3,1 *mg* Phosphor. Von Zeit zu Zeit empfiehlt sich ein Blindversuch mit 10 *ccm* Wasser und den genannten Mengen Lauge, Calciumchlorid und Oxalat. Die Molekularkonstante berechnet sich aus folgender Gleichung:

$$M = (R_S - R_W) + 2{,}2\,.\,(ccm\ 0{,}1\ n\text{-}AgNO_3) + 2{,}4\,.\,(ccm\ 0{,}1\ n\text{-}NaOH).$$

In dieser Gleichung ist R_S = Refraktion des Serums, R_W = Refraktion des Wassers (= 15,0). Der Wasserzusatz zu Milch (W) ergibt sich aus der Gleichung:

$$W = \frac{100\ (33{,}1 - M)}{M}.$$

Zur Bestimmung des Wasserzusatzes zu Rahm empfehlen die gleichen Verfasser[4]), sofern eine Vergleichsprobe nicht vorliegt, die Formel:

$$W = \frac{33{,}1 - M}{M}\,.\,61{,}1$$

Beim Vorliegen einer Stallprobe gilt die Gleichung:

$$W = \frac{M_1 - M}{M}\,(100 - V + v),$$

in der M_1 die Molekularkonstante der Stallprobe, M die Molekularkon-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **59**, 270 (1920). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **105**, 459 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **58**, 512 (1919). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **27**, 125 (1936).

stante der verdächtigen Probe, V das Volumen des Koagulums, v das Volumen der zugesetzten Calciumchloridlösung, umgerechnet für 100 *ccm* Gesamtvolumen, also 0,8 *ccm* darstellt. V ergibt sich aus der Summe 1,1 × Fettgehalt des Rahmes in % + 1,2.

Mit der Säuregradbestimmung in der Milch hat sich N. H. Pizer[1]) befaßt. Er weist darauf hin, daß die Phenolphthaleinkonzentration von wesentlicher Bedeutung für den Endpunkt der Titration ist. Dieser bei uns schon bekannten Beobachtung wird in Deutschland dadurch Rechnung getragen, daß der Säuregrad der Milch wohl durchweg nach Soxhlet-Henkel, also mit konstanter Phenolphthaleinmenge ausgeführt wird.

Einige Beobachtungen über die Bestimmung des p_H-Wertes von Labcasein mit Hilfe der Chinhydronelektrode teilen C. A. Cooper und P. G. T. Hand[2]) mit. Um den Einfluß verschiedener Faktoren auf den gemessenen p_H-Wert auszuschalten, wägen die Verfasser die Caseinmenge und das zugesetzte Chinhydron genau ab; außerdem messen sie das zu verwendende Wasser in einer Bürette ab und halten sich an eine Quellzeit von 15—30 min. Bei einem Wasser-Caseinverhältnis von 30:10 beträgt der günstigste Chinhydronzusatz 0,5 *g*, bei einem Verhältnis von 30:5 setzt man zweckmäßig 0,25 *g* Chinhydron zu. Die Ablesung soll sofort nach Zusatz des Chinhydrons erfolgen.

R. Strohecker.

Untersuchung von Trinkwasser und Mineralwasser. Zur Bestimmung der Sulfat- und der Gesamthärte in natürlichen Gewässern hat W. Nümann[3]) die elektrische Leitfähigkeit herangezogen. Zunächst hat der Verfasser die Leitfähigkeit des Calciumbicarbonates in Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt. Es zeigt sich, daß einem deutschen Härtegrad eine Leitfähigkeit von $29{,}8 \cdot 10^{-6}$ entspricht, wenn die Härte 4^0 nicht übersteigt. Bei höheren Härtegraden nimmt die Leitfähigkeit ab, sie beträgt bei 12^0 Härte je Härtegrad nur noch $28{,}4 \cdot 10^{-6}$. Aus der Gesamtleitfähigkeit läßt sich nach Berücksichtigung der durch die Härte bedingten Leitfähigkeit auf den vorliegenden Sulfatgehalt schließen.

Eine schnelle und exakte Bestimmung der Alkalimetalle in Wässern beschreibt R. Duroudier[4]). 100 *ccm* Wasser werden unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad eingedampft. Darauf vertreibt man die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure, setzt etwas festes Ammoniumcarbonat und 2—3 *ccm* Alkohol hinzu. Dann läßt man den Alkohol abbrennen und wiederholt diese Manipulation noch zweimal. Die Ammoniumsalze werden hierauf durch leichtes Erhitzen verjagt; der Rückstand wird nach dem Erkalten zur Wägung gebracht (Gesamtsulfate). Zur Abscheidung der Erdalkalimetalle nimmt man den gewogenen Rückstand mit 20 *ccm*

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 708 (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 341 T (1936). — [3]) Naturwissenschaften **24**, 693 (1936). — [4]) Ann. falcific. **29**, 283 (1936).

heißem Wasser auf, filtriert die Lösung in einen 100 *ccm*-Kolben und wäscht mit heißem Wasser nach, bis etwa 80 *ccm* Filtrat erreicht sind. Darauf titriert man in Gegenwart von 0,5 *ccm* 1%iger Phenolphthalein-Lösung mittels Kaliumpalmitats unter ständigem Umschütteln. Jetzt wird $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten gibt man ein in wenig Flüssigkeit zerteiltes, aschefreies Filter zu und verrührt dies solange, bis ein fettiger Brei entsteht, der die Flüssigkeit heraussickern läßt. Dann wird durch einen Glasfiltertiegel filtriert, wobei man opalescierendes Filtrat erhält. Unter gewissen Vorsichtsmaßregeln wird die Behandlung wiederholt, bis ein klares Filtrat erhalten wird. Man filtriert nochmals durch ein Filter und dampft einen aliquoten Teil ein. Der Rückstand wird wie oben mit Schwefelsäure behandelt, die Schwefelsäure abgeraucht; über einer Alkoholflamme wird nunmehr verascht, um die geringe Menge Kaliumpalmitat, die bei der Titration als Überschuß zugesetzt wird, zu zerstören. Nach nochmaliger Behandlung mit Schwefelsäure werden die Alkalisulfate in der oben für die Gesamtsulfate beschriebenen Weise zur Wägung gebracht. Zieht man von der gefundenen Gesamtalkalisulfatmenge die Kaliumsulfatmenge ab, die dem zugefügten Kaliumpalmitat entspricht, so erhält man die Menge der im Wasser vorhandenen Alkalisulfate.

Eine colorimetrische Mikronatriumbestimmung in Mineralwässern beschreiben C. Şumuleanu und M. Botezatu[1]). Man benötigt hierzu in erster Linie ein Zink-Uranylreagens, das in folgender Weise bereitet wird: Lösung a: 20 *g* Uranylacetat + 3,8 *ccm* Eisessig werden mit Wasser zu 100 *ccm* gelöst. Lösung b: 60 *g* Zinkacetat + 1,9 *ccm* Eisessig werden auf dem Wasserbad zu 100 *ccm* gelöst. Man mischt die beiden Lösungen a und b warm und füllt nach dem Abkühlen auf die Marke auf. Dann setzt man 300 *ccm* 96%igen Alkohol zu und filtriert nach einigen Tagen in eine braune Flasche. Arbeitsvorschrift: In ein Zentrifugenrohr (15 *ccm* Inhalt) gibt man 1 *ccm* der höchstens 0,5 *mg* Natrium enthaltenden Lösung. Dann setzt man 10 *ccm* Zinkuranylreagens zu, schüttelt 2 min lang und läßt ½ Stde. stehen. Jetzt wird zentrifugiert, dekantiert und der Bodensatz dreimal mit je 3 *ccm* 96%igem Alkohol, der mit Tripelacetat $[(UO_2)_3MgNa(C_2H_3O_2)_9 \cdot n\,H_2O]$ gesättigt ist, gewaschen. Der Niederschlag wird dann in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird in ein bei 20 *ccm* eine Marke tragendes Reagensrohr gefüllt. Man setzt dann 1 *ccm* frisch bereitete 10%ige Brenzcatechinlösung, ferner 0,25 *ccm* n-Natronlauge zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. In einem Colorimeter von W. Autenrieth vergleicht man dann mit einer Standardlösung, die wie folgt bereitet wird: 0,10 *g* Bismarckbraun werden in 400 *ccm* Wasser gelöst, dann wird die Lösung filtriert. Weiterhin verdünnt man 2 *ccm* Sepiatusche mit Wasser auf 50 *ccm*. Zur Bereitung der endgültigen Standardlösung werden 6 *ccm* der Bismarckbraunlösung, 14 *ccm* Tuschelösung und 20 *ccm* destilliertes Wasser gemischt. 81,5° der Autenriethskala entsprechen 0,1 *mg*, 69° = 0,2 *mg*, 56° = 0,3 *mg* und 43° = 0,4 *mg* Natrium. Der mögliche Fehler beträgt

[1]) Mikrochemie **21**, 68 (1936).

im Mittel 1,4%. In kalireichen Wässern ist das Kalium zunächst durch Ammoniumperchlorat zu entfernen. Lithium wird zweckmäßig durch Fluorammonium beseitigt. Größere Mengen Phosphorsäure werden im Analysengang von selbst als Uranylphosphat gefällt, was ohne Einfluß auf die colorimetrische Messung ist.

F. C. Saville[1]) teilt einige Beobachtungen zur Härtebestimmung in Wässern nach C. Blacher[2]) mit. Während die Gesamthärte nach der Blachermethode recht genau ermittelt werden konnte, fielen die Werte für die Magnesiahärte, die der Verfasser nach Ausfällen des Kalkes durch Natriumoxalat nach der gleichen Methode erhielt, zu niedrig aus.

Eine volumetrische Methode zur schnellen Bestimmung von Jod in Mineralwasser beschreiben H. Iveković und L. Dančević[3]). Ein bestimmtes Volumen Wasser wird nach Zusatz von 2—3 *g* Natriumcarbonat auf 200—300 *ccm* eingedampft. Die ausgefällten Carbonate werden abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. In einem mit Stöpsel versehenen Erlenmeyerkolben säuert man die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure an. Man setzt dann 0,2—0,3 *g* in wenig Wasser gelöstes Kaliumnitrat zu und macht nach 1—2 min mittels Natriumbicarbonats alkalisch. Nach beendeter Gasentwicklung setzt man 25 *ccm* 0,02 n-Natriumarsenitlösung hinzu und titriert dann mittels 0,02 n-Jodlösung in Gegenwart von 1 *ccm* Stärkelösung bis zur deutlichen Blaufärbung. Die Differenz zwischen dem Jodverbrauch bei dem Mineralwasser und bei der Blindprobe in *ccm*, multipliziert mit dem Faktor 2,54 und dividiert durch die angewendete Literzahl, ergibt die vorhandene Menge Jod in *mg* je Liter. Kochsalz und organische Substanz stören nicht.

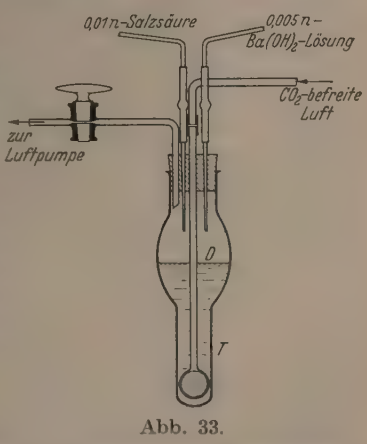


Abb. 33.

Eine Mikrotitration der Borsäure in Mineralwässern empfehlen C. Şumuleanu und M. Botezatu[4]). Sie verwenden hierzu den in Abb. 33 abgebildeten Apparat. Zur Bestimmung bringt man 0,50—5,00 *ccm* Mineralwasser in das Glasgefäß T. Man fügt dann 3 bis 4 Tropfen Methylorange-, 3—4 Tropfen Phenolphthalein-Lösung, 1 Tropfen Octylalkohol zu und leitet durch das Gefäß einen kohlensäurefreien Luftstrom. Man titriert mittels 0,01 n-Salzsäure, bis ein Orangeton bestehen bleibt, verjagt jetzt das Kohlendioxyd, setzt dann 0,5 *ccm* 10%iger, einige Tropfen Chloroform enthaltender Mannitlösung zu und

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 346 T (1936). — [2]) Vergl. auch diese Ztschrft. **54**, 289 (1915); **90**, 25 (1932). — [3]) Arhiv za hemiju i farmaciju **10**, 51 (1936). — [4]) Mikrochemie **21**, 75 (1936).

titriert mit 0,005 n-Bariumhydroxydlösung auf einen Rosaton. Den Faktor der Bariumhydroxydlösung ermittelt man gleichfalls mit Hilfe des Titrationsgefäßes, indem man 1 *ccm* 0,01 m Borsäurelösung in der oben beschriebenen Weise titriert. Noch 0,1—1,0 *mg* H_3BO_3 können mit einem mittleren Fehler von 0,7% erfaßt werden. Bicarbonat und Natriumchlorid stören nicht. Aluminium stört in Mengen über 5 *mg* je Liter. In diesen Fällen empfiehlt sich die Titration nach Destillation.

Die Bestimmung von Blei in Trinkwässern hat S. L. Tompsett[1]) beschäftigt. Das empfohlene Verfahren wurde mit Hilfe von Dithizon colorimetrisch durchgeführt. Eine 0,05—0,10 *mg* Blei enthaltende Wassermenge wird in einem 300 *ccm*-Kolben mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 1 *ccm* Überchlorsäure eingedampft, bis die organische Substanz zerstört ist. Man vertreibt nun die Perchlorsäure und setzt 10 *ccm* destilliertes Wasser, 1 *ccm* Eisessig, 5 *ccm* 20%ige Natriumcitratlösung (bleifrei) und 5 *ccm* Ammoniak (0,880) zu. Man verdünnt jetzt mit destilliertem Wasser auf 25 *ccm*. Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit den Reagenzien angesetzt. Die colorimetrische Bestimmung wird in folgender Weise durchgeführt. In einen von drei 50 *ccm*-Meßkolben gibt man 5 bis 10 *ccm* der wie beschrieben vorbereiteten Lösung. In die beiden anderen Kolben gibt man die entsprechenden Mengen der im Blindversuch verwendeten Lösung. Zu einem dieser beiden Kolben gibt man noch 1—2 *ccm* Standardbleiacetatlösung

($0{,}1831\ g\ Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\ H_2O + 5\ ccm$ Eisessig + Wasser,

aufgefüllt zum Liter, 1 *ccm* = 0,01 *mg* Pb). In jeden der drei Kolben gibt man dann 6 Tropfen 5%ige Schwefelsäure, 5 *ccm* Kaliumcyanidlösung (1%ig), 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff und 0,5 *ccm* 0,1%ige Diphenylthiocarbazonlösung, die in folgender Weise gereinigt wird. 100 *ccm* 0,1% Dithizonlösung werden mehrmals mit je 100 *ccm* 0,5%iger Ammoniaklösung extrahiert, wobei der Farbstoff in die wäßrige Lösung geht, während die Verunreinigungen im Tetrachlorkohlenstoff verbleiben. Die ammoniakalischen Extrakte werden filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Unter Schwefelsäure aufbewahrt, ist diese Tetrachlorkohlenstofflösung unbegrenzt haltbar. — Nach Zusatz der verschiedenen Reagenzien wird kräftig geschüttelt und das Lösungsgemisch in ein Reagensrohr gebracht. Mit Hilfe einer dünnen Pipette wird die wäßrige Schicht beseitigt. Die rotgefärbten Tetrachlorkohlenstoffauszüge werden mehrmals mit je 5 *ccm* Kaliumcyanidlösung (1%ig) geschüttelt, bis die wäßrige Schicht farblos ist. Man wäscht dann einmal mit Wasser und vergleicht in einem Colorimeter.

Eine verbesserte Methode zum Nachweis des Mangans beschreibt G. Denigès[2]). *Arbeitsvorschrift:* In eine kleine, mit Stiel versehene Porzellanschale bringt man 2 *mg* oder mehr der zu untersuchenden Substanz. Man fügt dann 5—6 Tropfen reine Salzsäure zu und verdampft zur Trockne, bis jede Spur Salzsäure beseitigt ist. (Nicht glühen!)

[1]) Analyst **61**, 591 (1936). — [2]) Bull. soc. pharm. Bordeaux **74**, 185 (1936).

Man nimmt nunmehr mit 20 *ccm* Wasser auf und bringt die Hälfte der Lösung in ein dickwandiges Reagensglas. Nach Zusatz von 3 Tropfen Kupfersulfatlösung (1%ig) und 5 Tropfen Eau de Javelle erhitzt man 1 min zum Sieden. Jetzt kühlt man in Wasser ab, setzt 2—3 Tropfen Schwefelsäure (10%ig) zu und schüttelt um. Bei Gegenwart von Mangan färbt sich die Flüssigkeit rot. Man fügt dann einige Tropfen Alkohol zu und teilt die Flüssigkeit in zwei Teile. Zu dem einen Teil gibt man 1—2 Tropfen Sodalösung, wobei die Rotfärbung allmählich über Violett, Bläulich in Grün umschlägt (Bildung von Manganat). Zu dem zweiten Teil gibt man 5—6 Tropfen Schwefelsäure (10%ig) und erhitzt zum Sieden. Die Rosafärbung schlägt erst in Gelb, dann in Braun um (Mangansuperoxydbildung); später tritt Entfärbung ein (wiederum Bildung von Permanganat). Die Entfärbung tritt sofort auf, wenn man einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd- oder Oxalsäure- oder Oxalat-Lösung zusetzt. Der Verfasser empfiehlt das Verfahren für den Mangannachweis in natürlichen Wässern. R. Strohecker.

Untersuchung von Fetten und Tranen. Mit der Bestimmung des Butterfettgehaltes in Speisefetten und allgemein in Lebensmitteln befaßt sich eine Arbeit von Th. von Fellenberg[1]). Mit Hilfe der fraktionierten Destillation von G. Wiegner hat der Verfasser bewiesen, daß die löslichen Fettsäuren des Cocosfettes aus Caprin-, Capryl- und etwas Essigsäure bestehen; im löslichen Anteil der Säuren des Butterfettes waren nur Capron- und Buttersäure vorhanden. Der Verfasser hat schließlich die Butterfettbestimmung nach J. Kuhlmann und J. Großfeld[2]) (Buttersäurezahl) dadurch modifiziert, daß er die Wirkung des Cocosnußfettes ausgeschaltet hat, indem er zwei Fraktionen abdestilliert hat, und zwar eine zur Ausschaltung des Cocosfettfehlers und eine zweite zur eigentlichen Berechnung des Butterfettes. Arbeitsvorschrift: 100 *g* Fett werden in einen 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 1 *ccm* Glycol (Äthylenglycol Merck) sowie 0,4 *ccm* 50%iger Kalilauge verseift. Die Verseifung dauert 1 min. Man läßt dann ½ min abkühlen, löst die Seife in 10 *ccm* destilliertem Wasser und setzt nach Zusatz von 2 *ccm* Cocosseifenlösung (50 *g* Cocosfett werden mit 75 *ccm* Glycerin (Dichte 1,26) und 20 *ccm* 50%iger Kalilauge verseift und bei Zimmertemperatur auf 500 *ccm* aufgefüllt) die Fettsäuren durch 1 *ccm* Schwefelsäure (1 + 4) in Freiheit. Nach Zusatz von 0,05 *g* Kieselgur erwärmt man auf 40—50° (innerhalb 5—6 Sekunden), schüttelt etwa

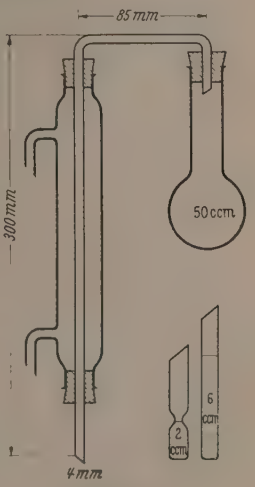


Abb. 34.

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 27, 133 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. 71, 140 (1927).

100mal kräftig um, kühlt dann auf 20° ab, schüttelt nochmals und filtriert. 6,77 *ccm* des Filtrates, entsprechend 0,48 *g* Fett, werden in einem Jenaer 50 *ccm*-Rundkolben mit 3,23 *ccm* ausgekochtem destilliertem Wasser versetzt. Aus der in Abb. 34 (S. 365) dargestellten Apparatur destilliert man dann zwei Fraktionen, und zwar eine zu 2 *ccm* und eine zu 6 *ccm* ab. Die zu verwendenden Vorlagen sind in der Abbildung angegeben. Die Destillationsdauer soll 3½ min betragen. Den Inhalt der Vorlagen gießt man in einen Erlenmeyerkolben und titriert mit 0,01 n-Natronlauge gegen eine Spur Phenolphthalein. Von dem Verbrauch an 0,01 n-Natronlauge ist der Wert eines Blindversuches abzuziehen. Bedeutet a die bei der ersten Fraktion verbrauchten *ccm* 0,01 n-Lösung, b diejenigen der zweiten Fraktion, so ergibt sich der %-Gehalt an Butterfett aus der Gleichung:

$$\% \text{ Butterfett} = 10\,b - 5(1{,}5\,a - b);$$

bei Abwesenheit größerer Mengen Cocosfett, d. h. dann, wenn

$$1{,}5\,a = 6 \pm 0{,}05$$

ist, gilt die Gleichung

$$\% \text{ Butterfett} = 10\,b.$$

Mit der Spezifität einiger Farbreaktionen der ätherischen und fetten Öle und des synthetischen Parfüms hat sich S. Sabetay[1]) befaßt. Besprochen werden die Reaktion von J. L. Turner (s. u.), die Farbreaktionen des Pfefferminzöles, die Reaktion nach Hanriot, die Reaktion nach M. Tortelli und E. Jaffé[2]) und die Reaktion von N. Bezssonoff[3]). Die Turner-Reaktion, die für Gurjunbalsamöl charakteristisch sein soll, wird in der Weise ausgeführt, daß man das ätherische Öl (einige Tropfen) in Essigsäure löst, der man 1 Tropfen einer 1%igen Natriumnitritlösung und konz. Schwefelsäure zugesetzt hat. Bei Gegenwart von Gurjunbalsamöl soll eine violette Farbe auftreten. Von den Farbreaktionen des Pfefferminzöles wird die Reaktion von A. Ihl[4]) erwähnt, bei der 1 *ccm* Öl mit 0,5 *g* Saccharose, 5 *ccm* Alkohol und 1 *ccm* Salzsäure versetzt wird. Pfefferminzöl (essence de menthe) gibt eine grüne Färbung. Nach Hanriot gibt α-Ionon in salzsaurer Lösung beim Erhitzen mit Chloralhydrat eine blaue Farbe. Bei der Tortelli-Jaffé-Reaktion läßt man Brom in Chloroformlösung auf die Lösung des Öles in Essigsäure einwirken. Fischöle geben hierbei eine grüne Färbung. Das Bezssonoff-Reagens besteht aus Phosphormolybdänwolframsäure. Es wird in schwefelsaurer Lösung von Ascorbinsäure blau gefärbt. Der Verfasser weist darauf hin, daß alle diese Farbreaktionen nicht spezifisch für einzelne Öle sind, sondern höchstens in den verschiedenen Ölen eine gemeinsame Körperklasse anzeigen. Trotzdem können diese Reaktionen wertvolle Hinweise liefern.

W. W. Illarionow und I. S. Kogan[5]) haben eine mikrocolorimetrische Methode zur Bestimmung der Acidität von fetten Ölen ausgearbeitet. Das Verfahren wird so durchgeführt, daß man zu 5 *ccm* mit 5 Tropfen alkoholischer Bromkresolblaulösung angefärbtem

[1]) Ann. falsific. **29**, 402 (1936). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **78**, 381 (1929). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 382 (1929). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 714 (1907). — [5]) Mikrochemie **21**, 11 (1936).

Alkohol aus einer Mikrobürette das zu untersuchende Öl gibt. Die entstehende Färbung wird nach 2 min mit in bestimmter Weise aus Ölsäure hergestellten Vergleichslösungen verglichen. Aus nachstehender Formel läßt sich dann die Säurezahl ermitteln:

$$SZ = \frac{N.n.K}{v.0{,}92},$$

wobei bedeutet N = Nummer der Vergleichslösung in der Skala; n = Differenz des Ölsäuregehaltes zwischen zwei benachbarten Reagensgläsern der Skala in *g*, für Äthylalkohol 0,0495, für Isoamylalkohol 0,401; K = Koeffizient der Umrechnung von Ölsäure auf Kalilauge; v = das Volumen des zu untersuchenden Öles; 0,92 = durchschnittliches spezifisches Gewicht der Fette.

R. B. Sandin, M. Kulka und D. W. Woolley[1]) bestimmen die Neutralisationszahl der höheren Fettsäuren in der Weise, daß sie in einer Neßlerröhre die in absolutem Alkohol aufgelöste Fettsäure gegen ein Indikatorgemisch von Thymolphthalein und Methylorange unter Verwendung von Natriumäthylat als Base titrieren.

R. Yamasaki und K. Ichihara[2]) haben aus den Fettkonstanten von Rüböl und seiner Fraktionen folgende Gehalte an Fettsäuren berechnet: 0,8% Behensäure, 55,0% Erucasäure, 14% Ölsäure, 24% Linolsäure, 2% Linolensäure, 3,5% Palmitinsäure. Myristinsäure, Palmitoleinsäure (palmitoleic acid) und Stearinsäure wurden nicht angetroffen.

N. N. Godbole[3]) hat verschiedene Jodzahlmethoden miteinander verglichen. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Hübl-Methode zu lange Zeit erfordert. Die Wijs-Methode ist mit Vorsicht zu verwenden, da das Halogen bei starker Aggressivität stark substituierend wirkt. Die Methoden von J. Hanuš und von H. P. Kaufmann lieferten übereinstimmende Werte, jedoch zeigt die Kaufmann-Methode[4]) konstantere Werte und bei längeren Einwirkungszeiten geringere Substitution.

Zum Nachweis der gehärteten Fette und der Trane wird im Reichsministerialblatt folgende Vorschrift[5]) der Zollbehörde veröffentlicht, die darauf beruht, daß ungehärtete Öle oder Trane in der Regel nicht mehr als 2% Isoölsäure enthalten. 5% übersteigende Ölsäuregehalte deuten auf gehärtete Fette oder gehärtete Trane hin. Arbeitsvorschrift: Man verseift 1—1,5 *g* Substanz in einem 200 *ccm*-Kolben mit 25 *ccm* alkoholischer Kalilauge [40 *ccm* wäßrige Kalilauge (50:100) mit Alkohol aufgefüllt zum Liter] unter Zusatz von Bimsstein $^1/_4$ Stde. unter Rückfluß. Die noch heiße Seifenlösung wird mit 100 *ccm* alkoholischer Bleiacetatlösung (50 *g* neutrales Bleiacetat + 150 *ccm* Wasser + 5 *ccm* Eisessig, mit Alkohol auf 1 *l* auffüllen), 5 *ccm* Eisessig und 20 *ccm* heißem Wasser versetzt und bis zur Lösung unter Rückfluß erhitzt. Der sich beim Erkalten ausscheidende (öfters umschütteln), aus den Bleisalzen der festen Fettsäuren und der Isoölsäure bestehende Niederschlag

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 355 (1936). — [2]) Bull. Chem. Soc. of Japan 11, 114 (1936). — [3]) Fette u. Seifen 43, 155 (1936). — [4]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. 75, 472 (1928). — [5]) Fette u. Seifen 43, 222 (1936).

wird am nächsten Tage in einen Glasfiltertiegel (Schott u. Gen. 2 G 3) abfiltriert und mit 70%igem Alkohol gewaschen. Man gibt dann den Tiegel umgekehrt in das Extraktionsgerät (Abb. 35), gibt 5 *ccm* Eisessig auf den Siebboden, sowie 100 *ccm* alkoholische Bleiacetatlösung in den vorher benutzten Erlenmeyerkolben und erhitzt unter Rückfluß bis zur völligen Lösung. Dann gibt man 15 *ccm* heißes Wasser zu, erhitzt wenn nötig bis zur Lösung des entstandenen Niederschlags und läßt dann wiederum die Bleisalze auskrystallisieren. Man behandelt jetzt den Niederschlag nochmals wie oben beschrieben (filtrieren, auswaschen usw.). Zu der alkoholischen Lösung der Bleisalze gibt man dann 75 *ccm* Wasser und 100 *ccm* Salpetersäure (D 1,2). Die Fettsäuren werden mit 60, dann zweimal mit 30 *ccm* Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dann in einem gewogenen Jodzahlkolben eingedunstet und so lange erhitzt, bis Essigdämpfe nicht mehr feststellbar sind. Nach dem Erkalten wird gewogen. Die Fettsäuren werden in 15 *ccm* Chloroform gelöst und mit 25 *ccm* Jodlösung nach Hanuš beschickt. Nach 20 min wird der Jodüberschuß unter Zugabe von 15 *ccm* Kaliumjodidlösung (10%ig) zurücktitriert. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung = 0,01412 Isoölsäure.

Abb. 35.

Mit der Bestimmung des Unverseifbaren befaßt sich eine Mitteilung von H. P. Kaufmann[1]). Auf einer Tagung der internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung des Unverseifbaren behandelt. Es wurde beschlossen, bei den Fetten, die arm sind an Unverseifbarem, die Petroläthermethode beizubehalten, während bei Fetten, die reich an Unverseifbarem sind, die länger dauernde Äthermethode anzuwenden ist.

H. Marcelet[2]) hat sich mit Kohlenwasserstoffen befaßt, die im Raffinationsprozeß bei der Desodorisierung entfernt werden. Es handelt sich nach der Elementaranalyse um Körper folgender Zusammensetzung: $C_{13}H_{24}$; $C_{16}H_{30}$; $C_{19}H_{36}$; $C_{23}H_{42}$; $C_{28}H_{50}$; $C_{24}H_{50}$; $C_{26}H_{54}$. Die bei der Desodorisierung entfernte rohe Fettsubstanz — es handelt sich um 1—2 *g* je 1000 *g* — wies eine Verseifungszahl von 162, eine Jodzahl von 89, 7,67% Unverseifbares und 0,08% Phytosterin auf. Die Menge der Kohlenwasserstoffe beträgt nur 0,07 *g* je *kg*.

Auf eine ganz einfache Methode zur Titration dunkler Fette, Harze und dergl. wird in der Seifensiederzeitung[3]) aufmerksam gemacht. In den gewöhnlich verwendeten Titrierkölbchen von 150 bis 300 *ccm* Inhalt ist der Farbumschlag bei dunklen Lösungen deshalb schwer zu erkennen, weil die Lösung in zu großer Schichtdicke vorliegt. Benutzt man dagegen Kolben von 500—750 *ccm* Inhalt, so wird die

[1]) Fette u. Seifen **43**, 218 (1936). — [2]) Ann. falsific. **29**, 231 (1936). — [3]) Seifensiederztg. **63**, 436 (1936).

Schichtdicke gegen Ende der Titration geringer und damit die Lösung durchsichtig, so daß sich der Farbumschlag besonders am Rand deutlich erkennen läßt.

Mit den Kennzahlen von Tranen und ihrer Beeinflussung durch äußere Faktoren hat sich J. Lund[1]) befaßt. Veranlaßt wurden die Untersuchungen vor allem durch die bei Tranen festgestellten großen Schwankungen der analytischen Kennzahlen. Es zeigte sich, daß die Jodzahlen und die Verseifungszahlen in erster Linie durch die Tierart bestimmt werden, und zwar nicht nur bei Tiergruppen wie Heringen, Robben, Walfischen, sondern auch bei deren verschiedenen Untergruppen, z. B. Grauwal, Buckelwal, Seiwal, Finnwal, Blauwal. Weiterhin bedingen Art, Zusammensetzung und Menge der Nahrung der Tiere Abweichungen in den Konstanten selbst, z. B. bei gleicher Walart. Eine rasche Fettbildung im Tierkörper, die eine Folge reichlicher Nahrungszufuhr ist, kommt in einem „Schnelligkeitsfaktor" zum Ausdruck, der hohe Jodzahlen nach sich zieht. Diese letzte Feststellung ist besonders bei Heringen deutlich zu erkennen.

G. Hager[2]) beschreibt eine Methode zur Bestimmung des Senföles in Senfsamen, Senfölen, Rapskuchen usw. 10 *g* der Substanz, die ein 1 *mm*-Sieb passiert hat, sowie 2 *g* feingemahlener weißer Senf werden in einem 500 *ccm*-Rundkolben mit 150 *ccm* Wasser und 0,25 *g* Weinsäure sowie etwas Paraffin versetzt. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen eine Öffnung eine durch ein Gummistück mit Glasstab verschlossene Glasröhre trägt, während die andere Öffnung ein 40—50 *cm* langes, spitzwinkelig nach unten gebogenes Rohr trägt, welches das bei der Destillation entweichende Senföl mittels eines Vorstoßes in einen 200 *ccm*-Kolben leitet. In diesem befinden sich 20 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung, 10 *ccm* konz. Ammoniak und 5 *g* Kaliumnitrat. Der Kolben wird in kaltem Wasser gekühlt. Um ein Entweichen von Senföl zu vermeiden, ist der Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung der Vorstoß bis in die Flüssigkeit ragt und durch dessen andere Öffnung eine Péligot-Röhre angeschlossen wird, die gleichfalls mit etwas 0,1 n-Silbernitratlösung, etwas Ammoniak oder mit Alkohol gefüllt ist. Nach 3stündiger Einwirkung des Wassers wird langsam mit dem Überdestillieren begonnen, nachdem man durch die eine Öffnung 15 *ccm* reinen Alkohol zugefügt hat. Sind 75 *ccm* überdestilliert, wird die Destillation durch Öffnen des Stopfens unterbrochen. Der Inhalt von Vorlage und Péligot-Röhre wird quantitativ vereinigt und nach Aufsetzen eines Steigrohres 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten, Auffüllen und Filtrieren werden 100 *ccm* Filtrat unter Verwerfung der ersten Filtratanteile nach Volhard titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung = 0,004956 *g* Senföl. Das Ergebnis eines mit 2 *g* weißem Senf angestellten blinden Versuches ist zu berücksichtigen.

---

[1]) Fettchem. Umschau **42**, 49 (1935). — [2]) Landw. Vers.-St. **123**, 52 (1935).

R. G. Harry[1]) teilt einige charakteristische Daten des Dattelkernöles mit, das zu etwa 9% in den Dattelkernen enthalten ist. Das Öl selbst wies die nachstehenden Konstanten auf:

Spezifisches Gewicht bei 15,5°	0,9201—0,9207
Brechungsindex bei 40°	1,4574—1,4580
Verseifungszahl	206,1—212,6
Jodzahl	50,2—54,5
Unverseifbares	0,40—1,98%
Freie Fettsäure als Ölsäure	0,2—0,5%
Reichert-Meißlzahl	0,9—1,1
Polenskezahl	2,7—3,0
Unlösliche Fettsäuren	88,7—91,5%
Halphen-Probe	negativ
Bieber-Probe	negativ

Die abgetrennten Fettsäuren zeigten einen Schmelzpunkt von 22,0°, einen Erstarrungspunkt von 17,5°, einen Refraktionsindex von 1,4465 bis 1,4467 bei 40° und eine Jodzahl von 56,1—56,6. Zur Untersuchung gelangten drei verschiedene Ölproben. R. Strohecker.

Untersuchung von Fruchtsaft, Fruchtsirup und Früchten. Zur Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsaft und Fruchtsirup empfiehlt Th. von Fellenberg[2]) zwei Methoden, und zwar eine solche mit einmaligem Ausäthern und eine Methode der Totalextraktion. 1) Methode mit einmaligem Ausäthern: 10 *ccm* Fruchtsaft oder 15 *ccm* verdünnter Sirup (2 + 1) werden in einem Scheidetrichter mit 1 *ccm* n-Schwefelsäure und 20 *ccm* Wasser versetzt. Dann schüttelt man 1—2 min mit 100 *ccm* Äther (alkoholfrei) aus und läßt 5—10 min absitzen. Man läßt nun die wäßrige Schicht ab, gießt den Äther in einen Erlenmeyerkolben, spült den Scheidetrichter mit Wasser aus und schüttelt darin die Ätherlösung mit einem Überschuß (etwa 5 *ccm*) 0,1 n-Natronlauge aus, indem man als Indikator 1 Tropfen alkalische Phenolphthaleinlösung zusetzt. Die alkalische Lösung wird dann in einen 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben abgelassen und der Äther zweimal mit je 1 *ccm* Wasser nachgewaschen; nach dem Vertreiben des gelösten Äthers aus der wäßrigen Lösung wird diese mit einer der verwendeten 0,1 n-Natronlauge entsprechenden Menge 0,1 n-Schwefelsäure versetzt, mit 0,06 *g* reiner Tierkohle 1 min geschüttelt und dann filtriert (4 *cm*-Filter). Man wäscht dann mit vier Filterfüllungen (6—8 *ccm*) nach und versetzt die Lösung in einem Reagensrohr mit 5 *ccm* Sublimatreagens (10 *g* $HgCl_2$ + 4 *g* NaCl + 10 *g* kryst. Natriumsulfat werden zu 100 *ccm* gelöst; die Lösung wird 1 Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten filtriert). Das Gemisch wird 1 Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt, der Niederschlag dann abfiltriert, mit Alkohol einmal gewaschen, ½ Stde. bei 100—105° getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation mit 0,0975 erhält man die in 10 *ccm* Substanz enthaltene Ameisensäure in *g*. 2) Methode der Totalextraktion: 10,00 *g* Fruchtsaft

[1]) Analyst **61**, 403 (1936). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **27**, 182 (1936); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **101**, 296 (1935).

oder Sirup werden in einem 100 *ccm*-Scheidetrichter mit 0,2 *ccm* Schwefelsäure (1 + 4) und 50—60 *ccm* Äther 1 min geschüttelt. Nach kurzem Stehen läßt man die wäßrige Schicht ab. Der Äther wird in einem zweiten Scheidetrichter mit überschüssiger 0,1 n-Natronlauge von Ameisensäure befreit und dann zu einer 2., 3. und 4., bei Fruchtsaft noch zu einer 5. Extraktion des Ausgangsmaterials verwendet und in gleicher Weise mit Lauge behandelt. Die alkalisch-wäßrige Lösung wird dann vom Äther befreit, mit der der Lauge entsprechenden Menge n-Schwefelsäure angesäuert, 1 min mit 0,1 *g* Tierkohle geschüttelt, wie oben filtriert und weiter behandelt. Der Ameisensäuregehalt ergibt sich aus nachstehender Gleichung:

$$g \text{ Ameisensäure im } kg = \frac{97{,}5 \times Hg_2Cl_2}{g},$$

$Hg_2Cl_2 = g$ Mercurochlorid, g = Ausgangsmenge.

M. Olliver[1]) berichtet über den Ascorbinsäuregehalt von Früchten und Gemüsen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Kochen und Konservieren. Die Ascorbinsäure wurde nach der 2,6-Dichlorphenol-indophenolmethode bestimmt. Die Ergebnisse stimmten gut mit den Werten des biologischen Versuches überein. Eine merkliche Vitamin C-Abnahme wurde beim Lagern der Gemüse bei Zimmertemperatur beobachtet. Bei niedrigerer Temperatur war die Abnahme geringer. Die Vitaminzerstörung in Früchten scheint durch den Reifungsprozeß ausgeglichen zu werden. — Nach dem normalen Kochprozeß ist die Ascorbinsäure in dem festen und dem flüssigen Anteil gleichmäßig verteilt. Der durch den Koch- oder Konservierungsprozeß (Einmachprozeß) bedingte Ascorbinsäureverlust ist gering, sofern das Kochwasser nicht beseitigt wird. Gelagerte Gemüse können weniger Vitamin C enthalten als eingemachtes Gemüse, sofern hierzu frisches Material verwendet wurde. Manche pflanzlichen Gewebe zeigen nach dem Kochen einen erhöhten Dichlorphenol-indophenolverbrauch. Der Verlust an Ascorbinsäure beim Lagern eingemachten Materials ist nur gering. R. Strohecker.

Untersuchung von Mehl und Teigwaren. Über den Selengehalt von Weizen berichtet W. O. Robinson[2]). Die Giftigkeit gewisser Weizensorten ist auf ihren Selengehalt zurückzuführen, der bedingt ist durch den Selengehalt des Bodens. Der Gehalt der vom Verfasser untersuchten Weizensorten des Handels schwankte zwischen 0,1 und 1,9 *mg/kg* Se. In einem giftig wirkenden Weizen Se wurden 26 *mg* gefunden, in anderen giftigen Sorten 8—15 *mg/kg*. Der Boden, auf dem diese Arten gewachsen waren, enthielt nur 3—6 *mg/kg*. Die Pflanze nimmt also offenbar das Selen begierig auf. Da das Selen des Weizens zu 90% im Kleber enthalten ist, geht der Verfasser bei der Bestimmung gewöhnlich vom Kleber aus. Arbeitsvorschrift: 25 *g* Kleber oder Weizenschrot werden in einer Quarzschale (400 *ccm*) mit 25 *ccm* Wasser kräftig verrührt. Dann

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 153 T (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. **28**, 736 (1936).

versetzt man mit 20 *ccm* annähernd gesättigter Magnesiumnitratlösung unter gleichzeitigem kräftigen Rühren. Nun gibt man eine Lösung von 7—10 *g* Kaliumhydroxyd in 40 *ccm* Wasser unter Rühren hinzu. Nach dem Trocknen des Schaleninhalts auf dem Wasserbad wird im elektrischen Ofen bei 500—525° verascht. Im übrigen folgt Verfasser der Methode von W. O. Robinson, H. C. Dudley, K. T. Williams und H. G. Byers[1]).

Über Untersuchung und Beurteilung von Eierteigwaren berichten E. Philippe und M. Henzi[2]). Die Verfasser beschreiben u. a. ein neues Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes einer Teigware an Eiprotein, das nachstehend in den Einzelheiten wiedergegeben wird: 10 *g* gemahlene und durch Sieb V gesiebte Teigwaren werden mit 50 *ccm* destilliertem Wasser 3 min kräftig geschüttelt. Nach 15 min wird durch ein Faltenfilter (15 *cm* Durchmesser) unter Zurückgeben der ersten Anteile (etwa 15 *ccm*) filtriert. Die Filtration dauert 3—8 Stdn. 25 *ccm* des Filtrates werden dann, ohne daß sie längere Zeit gestanden haben, mit 25 *g* Magnesiumsulfat ($MgSO_4 + 7\,H_2O$) versetzt und in einem Wasserbad von 35° unter Umschwenken auf 30—32° erwärmt. Man beläßt 1 min bei dieser Temperatur und filtriert dann. 25 *ccm* des klaren Filtrates werden in einem 150 *ccm*-Becherglas, mit einem Uhrglas bedeckt, 5 min im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei bei eifreier Ware eine leichte Trübung auftritt. Nach Zusatz von 2,5 *ccm* Kupfersulfatlösung (50 *g* krystallisiertes Kupfersulfat i. *l*) erhitzt man nochmals 5 min. Nunmehr entsteht auch bei eihaltiger Ware eine geringe Trübung. Man filtriert hierauf durch ein 8 *cm*-Filter, entfernt die an der Glaswandung haftenden Anteile mittels Gummifächer und wäscht 4mal mit heißem Wasser nach. Das Filter wird darauf mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure, 2,5 *g* Kaliumsulfat und 1 *g* wasserfreiem Kupfersulfat verbrannt und der Stickstoff darin in üblicher Weise nach Kjeldahl bestimmt. Als Vorlage dienen 10 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure. Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit einem Filter angesetzt (Verbrauch meist 0,15 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure). Die in Prozenten ausgedrückte Menge des löslichen Proteins (EP) beträgt 0,272 × verbrauchte *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure. Hiervon ist für den Weizengrieß 0,1% abzuziehen. Der Gehalt einer Teigware an Eiinhalt in *g* je *kg* Mehl (E) berechnet sich nach folgender Formel:

$$E = \frac{(\%\ EP - 0{,}1) \times 50}{0{,}261}$$

R. Strohecker.

Untersuchung der Lebensmittel auf Blei und Kupfer. Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers haben H. Mohler und J. Hartnagel[3]) einen Apparat empfohlen, der zur Elektrolyse und zum Laden eines zweizelligen 4 Volt-Akkumulators dient. Ein Normal-Universalinstrument gestattet in beiden Fällen das kontinuierliche Ablesen von Spannung und Stromstärke innerhalb eines weiten Meßbereiches. Als geeignete Bedingung für eine einwandfreie Elektrolyse ist

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 274 (1934). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **27**, 262 (1936). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **27**, 131 (1936).

eine Spannung von 2 Volt, eine Versuchstemperatur von 70° und eine maximale Abscheidungszeit von 40 min anzusehen. Die günstigste Acidität ist erfahrungsgemäß eine Säurekonzentration von 2 *ccm* konz. Schwefelsäure auf 100 *ccm* Flüssigkeit.

Über den Bleigehalt einiger Getränke und Konserven berichten P. Manceau, H. Griffon und R. Breton[1]). Der höchste in Ölsardinen festgestellte Bleigehalt betrug 8,33 *mg* im *kg*. Bezogen auf eine Normalration, die man zu genießen pflegt, beträgt der Bleigehalt 0,25 *mg*. Von 30 Lebensmitteln zeigten nur etwa $^1/_3$ positive Bleireaktionen. Bier, Wein und Milch enthielten keinerlei Blei; das gleiche gilt von Konfitüren. Dagegen wurde mitunter in Konserven und in Mehl Blei angetroffen in Mengen, die zwischen 0,6 und 8,33 *mg* im *kg* schwankten. R. Strohecker.

Die Bestimmung von Reismehl in Tafelsenf hat C. Valemien und J. Terrier[2]) beschäftigt. Die Verfasser empfehlen folgende Methode: 15 *g* Substanz werden in einem Zentrifugenrohr (Durchmesser 3 *cm*, Länge 9 *cm*, Inhalt 50 *ccm*) mit 25—30 *ccm* 95%igem Alkohol heftig geschüttelt und dann zentrifugiert; man wiederholt die Extraktion des Bodensatzes noch zweimal. Darauf extrahiert man in derselben Weise zweimal mit Äther. Der Rückstand wird nach dem Entfernen des Äthers und nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 100° zur Wägung gebracht. 1 *g* der erhaltenen Trockensubstanz wird in einem Zentrifugenrohr dreimal durch Zentrifugieren und Dekantieren mit 10—12 *ccm* Wasser ausgewaschen. Zu dem Rückstand gibt man dann 10—12 *ccm* Chlorcalciumlösung (1 + 1, neutral), erhitzt 10—12 min zum leichten Sieden und ergänzt nach dem Erkalten im 100 *ccm*-Kolben mit Wasser zur Marke. Die filtrierte Lösung wird im 200 *ccm*-Rohr polarisiert. Der Stärkegehalt der Trockensubstanz berechnet sich dann aus folgender Formel:

$$\text{Stärkegehalt der Trockensubstanz} = \frac{100\,\alpha \,.\, s \,.\, 100}{4 \,.\, p \,.\, p'}$$

Dabei bedeutet

α = abgelesener Polarisationswinkel;

s = Gewicht des Trockenrückstandes nach Alkohol-Äther-Behandlung;

p = angewandte Senfmenge (15 *g*)

p' = Trockenmasse des Senfes (festgestellt nach der Toluol- oder Xylolmethode). R. Strohecker.

Zur Erkennung von Haschisch (Indischem Hanf) empfiehlt L. C. Nickolls[3]) folgende Probe: Die Substanz wird mit Petroläther vom Siedepunkt 40—60° extrahiert. Den Extrakt filtriert man in einen Scheidetrichter. Darin wird er ein- oder zweimal mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Die abgetrennte alkalische Flüssigkeit wird nach dem An-

[1]) Ann. falsific. **29**, 325 (1936). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **27**, 377 (1936). — [3]) Analyst **61**, 604 (1936).

säuern mit Petroläther, und zwar mehrmals mit kleinen Anteilen, ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand des Petrolätherauszuges wird dann mit absolutem, salzsäuregesättigtem Alkohol behandelt. Eine auftretende Rotfärbung zeigt Haschisch an. Nur wenige Substanzen, unter ihnen vor allem Myrrhe und Guajakholz, geben eine ähnliche Reaktion.

R. Strohecker.

Über die Extraktion von antineuritischem Vitamin (B_1) aus poliertem Reis haben Ch. A. Cook und R. H. Carroll[1]) berichtet. Zur Gewinnung und Abtrennung des Vitamins bezw. der im biologischen Versuch aktiven Substanz wurde das Vitamin an Fullererde gebunden und aus diesem Adsorptionsprodukt mit Hilfe von alkoholischen Pyridinlösungen oder auch aliphatischen Säuren wieder herausgelöst. Zur Verwendung kamen eine Lösung, die neben Wasser 25% Pyridin und 25% Alkohol enthielt, und von aliphatischen Säuren die Ölsäure und Capronsäure.

R. Strohecker.

Fischaroma. W. L. Davies und E. Gill[2]) haben sich eingehend mit dem Fischaroma befaßt. Die Untersuchungen zeigen, daß mit zunehmender „Fischigkeit" von Fischölen und von Ätherextrakten der Fischprodukte der Gesamtstickstoff und der organisch gebundene Stickstoff ansteigen. In gleicher Weise nimmt mit der braunen Farbe dieser Erzeugnisse auch der Gesamtstickstoff zu. — Stickstoff kann in verschiedenen Ölen, besonders in Leinöl, in organische Bindung übergehen, wenn man die Öle einige Wochen mit Stickstoffquellen wie Casein, Betain, Lecithin in Berührung bringt. Denselben Erfolg hat ein kurzes Erhitzen der Öle mit Trimethylaminoxyd auf 105°. Das in dieser Weise behandelte Leinöl zeigt ein unverkennbares Fischaroma. Dagegen zeigt weder Cholesterin noch die unverseifbare Substanz von tierischen und pflanzlichen Fetten, in dieser Weise mit Trimethylaminoxyd behandelt, einen fischigen Geruch; nur eine leichte Braunfärbung ist feststellbar. Die Fettsäurefraktion des Leinöls reduziert Trimethylaminoxyd unter Bildung eines Fischaromas. — Fischöle, ihre Extrakte und Wasserdampfdestillate liefern positive Formaldehydreaktionen und Peroxydreaktionen; außerdem läßt sich Trimethylamin nachweisen. Es hat den Anschein, als ob das Fischaroma an Spuren Peroxyd, Formaldehyd und an tertiär gebundenen Stickstoff entweder in Form der flüchtigen Base Trimethylamin oder in Form des Trimethylaminoxydes gebunden ist.

R. Strohecker.

Die Bestimmung von Coffein in Kaffee, Kaffeeextrakten, coffeinfreiem Kaffee und in Tee hat S. Gobert[3]) beschäftigt. Zu früher beschriebenen Verfahren[4]) gibt der Verfasser einige Ergänzungen. Zur Bestimmung im Tee werden 3 *g* fein pulverisierter (gemahlener) Tee in einem Zentrifugenglas mit 3 *ccm* Ammoniak (22° Bé) versetzt. Nach ½ Stde. extrahiert man viermal mit je 25 *ccm* Essigäther, indem man

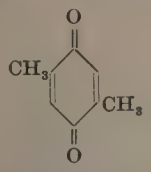
[1]) Ind. Eng. Chem. **28**, 741 (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 141 T (1936). — [3]) Ann. falsific. **29**, 417 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 395 (1927); **91**, 68 (1933).

jedesmal 10 min mit dem Essigäther kräftig schüttelt, dann zentrifugiert (5 min) und dekantiert. Aus den vereinigten Essigätherauszügen destilliert man den Essigäther ab, trocknet den Rückstand $^1/_4$ Stde. bei 100°, digeriert dann dreimal mit 50 *ccm* siedendem Wasser und versetzt hierauf die ermittelten Auszüge mit 15 *ccm* 1%iger Kaliumpermanganatlösung. Nach $^1/_4$ Stde. fällt man den Permanganatüberschuß durch Wasserstoffsuperoxyd (12 Vol.-%), das 1% Essigsäure enthält, aus. Man filtriert dann, wäscht mit heißem Wasser und extrahiert die Lösung viermal mit 25 *ccm* Chloroform. Aus der filtrierten Chloroformlösung wird das Chloroform abdestilliert; der Rückstand wird ½ Stde. bei 100° getrocknet und gewogen. — Zur Coffeinbestimmung in Kaffee und coffeinfreiem Kaffee werden 5 *g* Substanz mit 5 *ccm* Ammoniak behandelt. Nach 20 min wird wie oben dreimal mit Essigäther extrahiert. Nach Zusatz von 0,5 *g* Paraffin wird das Lösungsmittel aus den Auszügen abdestilliert und in derselben Weise, wie oben beschrieben, weiter behandelt. Bei coffeinfreiem Kaffee werden 10 *g* Substanz und 10 *ccm* Ammoniak verwendet. — Im Kaffeegetränk bestimmt man das Coffein, indem man 10 *g* Substanz mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt und mit 2 *ccm* Ammoniak (22° Bé) versetzt. In einem Perforator extrahiert man dann 10 Stdn. mittels 150 *ccm* Chloroform. Man setzt dann 0,5 *g* Paraffin zu und verfährt weiter wie bei der Coffeinbestimmung in Kaffee oben beschrieben.

R. Strohecker.

Färbung von Käserinde. J. Pien[1]) weist in ausführlichen Untersuchungen darauf hin, daß zur Färbung der Käserinde an Stelle des bisher verwendeten Farbstoffes (orcanette), der viele Mängel besitzt, sehr wohl Sudan IV verwendet werden kann. R. Strohecker.

Einen Beitrag zum Studium des Diacetyls haben J. Pien, J. Baisse und R. Martin[2]) geliefert. In ausführlicher Weise behandeln die Verfasser die Herstellung, die Erkennung und die Bestimmung des Diacetyls. Zur Erkennung des Diacetyls empfehlen die Verfasser die Überführung in Xylolchinon von der Formel



Die Verfasser führen die Reaktion in folgender Weise aus: 5—10 *ccm* der zu untersuchenden diacetylhaltigen Lösung werden mit einer Pastille Kaliumhydroxyd versetzt; die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt. In Gegenwart von Diacetyl bildet sich eine beständige gelbbraune Färbung. Störungen durch Zucker oder dergl. sind nicht zu erwarten, da ja stets eine durch Destillation gewonnene Diacetyllösung Verwendung findet. Zur exakten Charakterisierung des Diacetyls haben die Verfasser das Phenylhydrazin herangezogen. Zu 5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung

[1]) Ann. falsific. **29**, 472 (1936). — [2]) Ann. falsific. **29**, 204 (1936).

setzt man 0,5 *ccm* einer 1%igen Phenylhydrazinlösung und läßt in der Kälte stehen. Nach wenigen Augenblicken entsteht bei Anwesenheit von Diacetyl eine gelbe Färbung, die nach 5 min in eine Trübung übergeht. Nach 10—15 min setzen sich Krystalle von Diacetylphenylhydrazon ab. Noch bei einer Verdünnung von 1:1000 erhält man einen Niederschlag. Der Diacetylphenylhydrazon-Niederschlag zeigt charakteristische Krystalle, die nach den Versuchen der Verfasser bei 130° schmelzen. Zur Bestimmung des Diacetyls kann nach den vorliegenden Untersuchungen das gefärbte Kondensationsprodukt von Diacetyl und o-Diaminobenzol herangezogen werden. An Stelle von o-Diaminobenzol kann man auch das leichter beschaffbare m-p-Toluylendiamin für eine quantitative Bestimmung benutzen. — Nach französischen Bestimmungen vom 2. 7. 1935 ist der Zusatz von Diacetyl zu Rahm oder Butter nunmehr untersagt. R. Strohecker.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. K. Fresenius.

Lebertran. Zur Wertbestimmung von Lebertran liegen mehrere Arbeiten vor, die sich alle mehr oder weniger mit der Anwendung der Antimontrichlorid-Reaktion zur Bestimmung des Gehaltes an Vitamin A befassen.

Zur Ausführung der colorimetrischen Probe unter Anwendung des in England gebräuchlichen Lovibond-Tintometers ist besondere Sorgfalt auf die Herstellung des Antimontrichlorid-Reagenses zu verwenden. Die Löslichkeit von Antimontrichlorid in Chloroform hängt von der Reinheit des Lösungsmittels ab; alkoholhaltiges Chloroform löst mehr als reines. Der pharmazeutische Unterausschuß[1]) der englischen Pharmacopoe-Kommission gibt zur Herstellung des Reagenses folgende Arbeitsweise an: Man wäscht das Chloroform 2—3mal mit dem gleichen Volumen Wasser, trocknet es vor Licht geschützt über Pottasche, destilliert und verwirft die ersten 10 Prozent des Destillats. Dann sättigt man bei 20° das Chloroform mit Antimontrichlorid, wobei man eine 21—23%ige Lösung erhält, und ermittelt deren Gehalt jodometrisch. Dazu mischt man 1 *ccm* Reagens mit einer Lösung von 2 *g* Kalium-Natriumtartrat in 20 *ccm* Wasser, gibt unter Umrühren der Flüssigkeit 2 *g* Natriumbicarbonat hinzu und titriert mit 0,1 n-Jodlösung. Jedes Kubikzentimeter der 0,1 n-Jodlösung entspricht 0,01141 *g* Antimontrichlorid. Das fertige Reagens bewahrt man in einem braunen Glas vor Licht geschützt auf. Die Messungen soll man bei 20° ausführen, da sonst Störungen durch Trübung eintreten.

F. H. Dyer und F. Wokes[2]) haben die Antimonchlorid-Reaktion dadurch zu verbessern versucht, daß sie einen Wert für diese Reaktion aufstellen, den sie als Farbreaktionswert bezeichnen. Auch sie haben dabei das Lovibond-Tintometer benutzt. Die Bestimmung führen sie in einer cylindrischen Zelle von 1 *cm* ∅ mit 0,2 *ccm* einer Lösung von

[1]) Analyst **57**, 302 (1932). — [2]) Quart. Journ. Pharmac. Pharmakol. **3**, 417 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 97 (1931).

Tran in Chloroform (20 Vol.-%) aus, der 2 *ccm* des Reagenses zugesetzt werden, und bestimmen dann die Farbintensität etwa in der dreißigsten Sekunde. Handelspräparate zeigen Werte von 3,0—9,0, im Durchschnitt 5,7, frisch importierte Ware dagegen Werte von 4,5—13,0, im Durchschnitt 8,2. Nach Ansicht der Verfasser ist eine Schlußfolgerung von dieser Farbreaktion auf die biologischen Eigenschaften des Tranes absolut unzulässig.

Vorschläge für neue Bewertungsmerkmale für Lebertran veröffentlichen B. Bleyer, F. Schlemmer und W. Müller-Parcham[1]). Sie versuchen mit ihrer Methode einen Weg zu finden, der es auch mit einfacheren Apparaten ermöglicht, den Tran auf seinen Gehalt an Vitamin A zu prüfen und dabei Resultate zu erzielen, die auch mit der biologischen Prüfung übereinstimmen. Sie verwenden dazu das Hellige-Colorimeter nach Autenrieth-Königsberger. Um das Colorimeter mit dem Lovibond-Tintometer und dem Stufenphotometer von Zeiss in Einklang zu bringen, schalten die Verfasser ein Filter mit einer Durchlässigkeit von 550—600 $m\mu$ hinter das Milchglasfenster. Als Lichtquelle dient eine Osram-Nitra-Opallampe von 100 Watt, die in einer Entfernung von etwa 10 *cm* derart angebracht ist, daß nur die Milchglas- beziehungsweise die Filterscheibe beleuchtet wird. Als Vergleichslösung für die blaue Farbe der Antimontrichlorid-Reaktion wird eine alkoholische Lösung von Viktoriablau (1:300000) verwendet. Die Messung wird in folgender Weise durchgeführt: Man füllt etwa 0,5 *g* Tran (genau gewogen) mit Chloroform auf 10 *ccm* auf und gibt von dieser Lösung aus einer Feinbürette entsprechende Mengen (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 *ccm*) in die dem Hellige-Colorimeter beigegebene Küvette. Aus einer anderen Bürette gibt man soviel Antimontrichloridlösung hinzu, daß das Gesamtvolumen der Mischung 2 *ccm* beträgt. Nach Mischen der Flüssigkeit bestimmt man den Anfangspunkt der Versuchszeit mit einer Stoppuhr und mißt alle 30 Sekunden den Wert durch Verschieben des mit der Viktoriablau-Lösung gefüllten Keils. Nach den angestellten Versuchen entspricht bei dieser Anordnung eine Lovibond-Einheit etwa 2 *mm* Schichtdicke des Keils. Da nach B. und H. v. Euler[2]) 20 *mg* Lebertran 10 Lovibond-Einheiten für 1 *ccm* Reaktionsgemisch entsprechen, so müßten nach den angestellten Versuchen der Verfasser 0,035 *mg* Carotin oder 20 *mg* Lebertran auf 2 *ccm* Reaktionsgemisch ungefähr einen Wert von 10 *mm* Schichtdicke im Hellige-Colorimeter haben. Nach den ausführlich beschriebenen Versuchen entsprachen 0,0208 *mg* Carotin im Farbwert 10 *mg* norwegischem Standard-Tran.

Um zu vergleichen, wie weit die chemisch gefundenen Bewertungsmerkmale auch biologisch zu verwerten sind, haben die Verfasser Fütterungsversuche mit weißen Ratten ausgeführt, die zeigen, daß die von ihnen gefundenen Werte auch mit den biologischen Werten übereinstimmen. Auf Grund ihrer Arbeit machen sie folgende Vorschläge für die Normierung von Lebertran: 1. Apparatur und Arbeitsmethode wie

[1]) Arch. der Pharm. **269**, 566 (1931). — [2]) Klin. Wochenschrift **9**, 916 (1930).

angegeben. 2. Reagens: 30 *g* wasserfreies Antimontrichlorid, gelöst in 100 *ccm* wasserfreiem Chloroform pro analysi. 3. Ablesezeit: 1 min nach erfolgter Mischung. 4. Bewertung: Nach dem Beerschen Gesetz (Konzentration × Schichtdicke = konst.) könnte als Vergleichszahl die errechnete Schichtdicke von 1 *g* des Stoffes dienen, oder man könnte die gefundenen Werte auch auf einen Carotinwert beziehen, indem man sagt: Der Carotinwert eines Trans ist gleich der Anzahl *mg* Carotin, deren Farbwert dem von 1 *g* des Trans entspricht.

Für die Bewertung von reinem Lebertran und solchem in verarbeitetem Zustand hat M. E. Koeppel[1]) gleichfalls die Antimontrichlorid-Reaktion herangezogen. Koeppel bestimmt den Gehalt an Vitamin A durch Vergleich mit Methylenblaulösungen verschiedener Stärke. Als Einheit für normalen Lebertran nimmt er dabei die Blaufärbung einer Mischung von 3 *ccm* Alkohol und 10 Tropfen einer konz. Methylenblaulösung. Indem er diese Färbung gleich 100 setzt, gewinnt er durch Zusatz von 8, 6, 4 und 2 Tropfen konz. Methylenblaulösung auf je 3 *ccm* Alkohol Farbstärken für 80, 60, 40 und 20%. Die Lebertranlösung stellt Koeppel her durch Lösen von 8 Tropfen Tran in 3 *ccm* Antimontrichlorid-Chloroformlösung; er vergleicht nach 20 bis 30 Sekunden die Farbtiefen in kleinen Tablettenröhren. Reiner Lebertran, der vor Licht und Luft geschützt aufbewahrt worden war, zeigte nach ½ Jahr eine Abnahme von 8%. In Lebertranemulsionen dagegen trat eine Abnahme von 30% im Vitamingehalt des Trans ein. Eine Störung durch ätherische Öle konnte Koeppel bei Ausführung der Reaktion dadurch vermeiden, daß er die Emulsion mit Chloroform und nicht mit Äther ausschüttelte.

Zur Feststellung von Farbstandards für Lebertran schlagen A. D. Holmes und F. Tripp[2]) vor, den Vergleich von Öl und Standardlösung in Neßlerröhrchen im Aufblick auszuführen; sie beschreiben eine Apparatur, mit der solche Messungen im reflektierten Licht einer Tageslichtlampe ausgeführt werden können. Bei diesen Prüfungen fanden sie, daß die von A. Taub[3]) vorgeschlagenen Standardlösungen sich als durchaus lichtbeständig erwiesen. Taub benutzt cylindrische Ölmustergläser von etwa 35 *mm* äußerem Durchmesser und etwa 135 *mm* Höhe und stellt die Forderung, daß Tran im Durchblick nicht stärker gefärbt sein soll als eine im gleichen Gefäß befindliche Mischung von 3,7 *ccm* einer 0,5 n-(0,25 m-) Lösung von KobaltII-chlorid ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$), 48,4 *ccm* einer 0,5 n- ($^1/_6$ m-) Lösung von EisenIII-chlorid ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$) und 68 *ccm* Wasser. Diese Forderung sollte man jedoch nach Ansicht von Holmes und Tripp herabsetzen, damit nicht zahlreiche brauchbare Trane ausgeschlossen werden.

Die verschiedenen alten und neuen Herstellungsmethoden von norwegischem Medizinallebertran und die verschiedenen

[1]) Süddeutsch. Apoth. Ztg. **75**, 1084 (1935). — [2]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 1102 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1681 (1934). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 194 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3754 (1933).

Handelssorten bespricht K. Szählender[1]). Er gibt auch in der Arbeit die folgenden, von der Bergener Trankontrollstation aufgestellten Grenzzahlen für guten Medizinallebertran an. $n_D^{20} = 1{,}478$ bis 1,480; Jodzahl 160—173; Verseifungszahl 183—187; freie Fettsäure (auf Ölsäure berechnet) höchstens 0,6—0,7%; Unverseifbares bis 1,5%; Tintometerzahl, in blauen Einheiten ausgedrückt, mindestens 7—8, gewöhnlich 10—12; Vitamineinheiten für A- und D-Vitamin mindestens 500 bezw. 250 je *g*.

Zur Tranbestimmung in Emulsionen und anderen Mischungen verwendet B. Grodman[2]) die Methode der Milchfettbestimmung nach Babcock. Man bringt 5 *ccm* der Emulsion in ein Becherglas von 50 *ccm*, stellt das Gewicht fest und löst die Mischung in 10 *ccm* warmem Wasser. Dann führt man die Lösung in eine Babcockflasche über, deren Hals 2 *ccm* faßt und in 0,2, 0,4 *ccm* usw. eingeteilt ist, und spült das Becherglas mit 3 *ccm* Wasser nach. Hierauf stellt man die Flasche in Eiswasser, setzt unter ständigem Rühren allmählich 18 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) hinzu und schleudert die Mischung 5 min bei 1050 Umdrehungen in der Minute aus. Nun setzt man soviel warmes Wasser hinzu, daß das Öl im Halse abgelesen werden kann, und zentrifugiert nochmals 3 min. Man liest das Ölvolumen ab, nachdem man das Gemisch auf die Temperatur gebracht hat, bei der die Dichte der Probe bestimmt worden ist. Durch Multiplikation des Ölvolumens mit 20 erhält man den Ölgehalt der Probe in Volumprozenten. W. Dehio.

Über die Oxydation von Lebertran und eine Schnellmethode zur Bestimmung von Antioxydationsmitteln berichtet M. Mottier[3]). Versuche haben ergeben, daß beim Durchleiten von Sauerstoff durch Lebertran bei 100° C sehr schnelle, bei 50° C langsame Oxydation stattfindet. Bei 75° C läßt sich die künstliche Alterung eindeutig verfolgen, wie die Neutralisationszahlen der jeweils entnommenen Proben ergeben haben. Nach 3stündigem Durchleiten von Sauerstoff tritt ein starker Anstieg der Neutralisationszahl ein. Guajakol und Maleinsäure erweisen sich als sehr gute Mittel, um die Oxydation zu verlangsamen. Der Verfasser kann mit der neuen Methode in 5—8 Stdn. die Wirkung von Stoffen feststellen, welche die Oxydation verhindern. K. Fresenius.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin.

Quantitative Bestimmung einiger tierischer und pflanzlicher Farbstoffe in biologischem Material.

A. Urobilinogen- und Urobilinbestimmung im Kot und im Harn.

Die Unterlage für die Bestimmung von Urobilin und verwandter Verbindungen gab A. J. L. Terwen[4]). Das Hauptprinzip seiner Methode ist

[1]) Magyar. gyógyszerésztudományi Társaság Értesitője **11**, 643 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1659 (1936). — [2]) Chemist-Analyst **25**, 62 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1730 (1937). — [3]) Arch. Sci. physiques natur., Genève **16**, 139 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2280 (1935). — [4]) Dissertation, Amsterdam 1924; vergl. diese Ztschrft. **99**, 314 (1934); Deutsch. Arch. f. klin. Med. **149**, 72 (1925).

folgendes: Bestimmung des Gesamturobilinogens und Urobilins durch Reduktion mit Hilfe eines Eisensalzes in alkalischer Lösung; Extraktion des Gesamtchromogens mit Äther oder Petroläther; Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd; Ersetzen der Salzsäure durch Essigsäure, indem Natriumacetat zugefügt wird, und schließlich Vergleich mit einer Standardlösung von Phenolphthalein in einem Autenriethcolorimeter.

Diese Methode, der manche Fehler anhaften, wurde durch H. N. Naumann[1]) modifiziert. Er verwendet eine geeignetere Konzentration des Mohrschen Salzes und begrenzt die Reduktionszeit. Ferner wurde die Phenolphthalein-Standardlösung vor dem Gebrauch 18 Stdn. lang stehen gelassen (denn binnen dieser Zeit blaßt sie etwa um 15—30% ab); dann ist sie für 1 Jahr als konstant anzusehen. Sie muß aber monatlich geprüft werden.

Untersuchung der Fäces. 1 *g* des gut vermischten Stuhles wird auf einem Deckglas abgewogen, in einem Mörser samt dem Deckglas verrieben und mit 9 *ccm* Wasser vermischt. Man erhält eine 10%ige Stuhlemulsion und stellt an derselben nachfolgende drei Proben an.

a) Bestimmung des präformierten Urobilinogens durch sofortige Untersuchung des Stuhlgemisches. Man spült quantitativ 0,2 *ccm* der Stuhlmischung mit 5 *ccm* Wasser in einen Scheidetrichter, setzt 20 *ccm* Äther und 0,5 *ccm* 20%iger Weinsäurelösung hinzu und schüttelt gut durch. Dann wird die Wasserschicht abgelassen und der Äther mit kleinen Wassermengen 2mal gewaschen. Nun gibt man 5 Tropfen einer 1%igen p-Dimethylaminobenzaldehydlösung in konz. Salzsäure hinzu und schüttelt 1½ min. Danach wird 1 *ccm* einer konz. Natriumacetatlösung hinzugefügt, die gefärbte Lösung in einen 10 *ccm*-Meßcylinder abgelassen, der Äther mit 20%iger Essigsäure gewaschen und die Lösung auf ein bekanntes Volumen, z. B. auf 10 *ccm*, aufgefüllt. Bei stark urobilinogenhaltigen Stühlen kann man auf 25 oder 50 *ccm* auffüllen. Die Farbintensität wird mit Hilfe des Phenolphthaleinstandards im Colorimeter gemessen.

b) Bestimmung des Gesamturobilinogens (Urobilin + Urobilinogen). Die übriggebliebenen 9,8 *ccm* der Fäcesmischung werden mit 2,5 *ccm* 16%iger Ferroammoniumsulfatlösung und 2,5 *ccm* einer 12%igen Natronlauge versetzt. Man mischt gut durch und stellt zwei Proben an, und zwar die eine mit einer kurzen, die andere mit einer längeren Reduktionsdauer.

α) Längerdauernde Reduktion. 5 *ccm* der zuletzt erhaltenen Mischung werden mit einer Paraffinschicht bedeckt, für 3 Stdn. im Dunkeln stehen gelassen und filtriert. 0,2 *ccm* des Filtrates werden, wie oben angegeben, weiter bearbeitet.

β) Kurzdauernde Reduktion. 5 *ccm* der Stuhlmischung werden für 5 min in ein Wasserbad von 35° gestellt und dann sofort filtriert. 0,2 *ccm* des Filtrates werden ebenfalls, wie oben beschrieben, verarbeitet.

Berechnung. $100 - x \cdot \frac{\text{Endvolumen}}{0{,}2} \cdot 10 \cdot 0{,}4$ ist der präformierte

[1]) Biochemical Journ. **30**, 1021 (1936).

Urobilingehalt in *mg* je 100 *g* Fäces ohne Reduktion, d. h. der wirkliche Gehalt an Urobilinogen ohne Urobilin. x stellt die Ablesungszahl an der Skala des Autenriethcolorimeters dar.

$100 - x \cdot \frac{\text{Endvolumen}}{0{,}2} \cdot 1{,}5 \cdot 10 \cdot 0{,}4 + 2\%$ (unter Berücksichtigung der 0,2 *ccm* verbrauchten Untersuchungsmaterials) stellt den Urobilinogengehalt in *mg*/100 *g* Fäces nach Reduktion dar, d. h. den Gehalt des Urobilinogens + Urobilin (siehe b, α und β).

Urobilinogen-Urobilinbestimmung im Harn.

a) Urobilinogenbestimmung. 2 *ccm* Harn werden in einen Scheidetrichter gebracht und, wie oben beschrieben, behandelt.

b) Gesamturobilinogen. Zu 9 *ccm* Harn setzt man hinzu: 0,5 *ccm* 16%ige Ferroammonsulfatlösung, 0,5 *ccm* 12%ige Natronlauge und mischt gut durch. Die Mischung schüttet man in ein kleines Reagensglas, bedeckt mit einer Paraffinschicht, stellt für 3 Stdn. ins Dunkle und filtriert. 2 *ccm* des Filtrats werden nach obigen Angaben behandelt.

Berechnung.

a) $100 - x \cdot \frac{\text{Endvolumen}}{2} \cdot 0{,}4$ stellt den wirklichen Urobilinogengehalt in *mg*/100 *ccm* Harn dar.

b) $100 - x \cdot \frac{\text{Endvolumen}}{2} \cdot 1{,}11 \cdot 0{,}4$ stellt den Gehalt an Urobilinogen + Urobilin in *mg*/100 *ccm* Harn dar.

B. Bestimmung des reinen Bilirubins im Serum nach W. Kerppola[1]).

In ein 10 *ccm*-Zentrifugenröhrchen gibt man 1 *ccm* Serum, 2 *ccm* Chloroform und schüttelt das Röhrchen 5 min lang im Schüttelapparat (etwa 250 Bewegungen/min): darauf wird während 5 min zentrifugiert (2500 Umdrehungen/min). Die am Boden stehende klare Chloroformlösung wird in einer 2,5 *mm*-Küvette mittels des Pulfrich-Stufenphotometers unter Zuhilfenahme des Blaufilters Nr. 8 (Filter S 47) photometrisch bestimmt. In der Tabelle (siehe Original) sucht man den dem Prozentwert D der Photometerskala entsprechenden Bilirubinwert A. Diese Zahl, multipliziert mit 2, ergibt den Gehalt des untersuchten Serums an reinem Bilirubin in *mg*-%.

Bestimmung des Gesamtbilirubins im Serum.

In ein 25 *ccm*-Zentrifugenrohr gibt man 1 *ccm* Serum, 2 *ccm* Chloroform, 4 *ccm* Eisessig und 8 *ccm* 10%iger Trichloressigsäure-Lösung. Weiter wird genau wie bei der Bestimmung des reinen Bilirubins verfahren und man erhält so einen Wert A_1. Die reine Chloroformlösung wird dann in ein 10 *ccm*-Zentrifugenröhrchen geschüttet und mit 2 *ccm* einer Alkohol-Laugemischung (1 Teil 94%iger Alkohol und 4 Teile 10%ige Natronlauge) versetzt. Die Mischung wird nun im Schüttelapparat 2 min geschüttelt,

[1]) Acta Med. Skand. 89, 387 (1936).

nachher 2 min zentrifugiert. Die colorimetrische Bestimmung der sich am Boden befindenden Chloroformlösung wird, wie bereits angegeben, ausgeführt, nur benutzt man eine 1 *mm*-Küvette. Der gefundene A-Wert, multipliziert mit 2,5, ergibt einen Wert A_2. $(A_1 - A_2) \cdot 2$ stellt die Gesamtbilirubinmenge im Serum in *mg*-% dar.

Bei Bestimmung des Bilirubins in der Galle muß die letztere so lange verdünnt werden, bis sie ungefähr die Farbe des Serums zeigt.

Photometrische Bestimmung des Blutbilirubins nach L. Jendrassik und R. A. Cleghorn[1]).

Prinzip der Methode. Das zu untersuchende Serum wird in Anwesenheit von Coffein-Natriumbenzoat und Natriumacetat mit diazotierter Sulfanilsäure gemischt und die entstandene Farbe im Pulfrichschen Stufenphotometer gegen eine ähnliche, jedoch diazofreie Serumverdünnung sowohl im Grünlicht (Filter S 53) als auch im Violettlicht (Filter S 43) gemessen. Aus den beiden ermittelten Extinktionswerten wird die Bilirubinkonzentration berechnet.

Erforderliche Lösungen. 1. Coffein-Natriumbenzoatlösung: 30 *g* Natriumbenzoat (DAB V) und 20 *g* reines Coffein (Bayer-Meister-Lucius) werden in 70 *ccm* Wasser gelöst. Zur vollständigen Lösung ist unter Umständen gelindes Erwärmen nötig. 2. Natriumacetatlösung, ¾ gesättigt. Bei Temperaturen nicht über 22° ist ein Gemisch aus je einem Teil der Lösungen 1 und 2 ziemlich lange haltbar. Bei höherer Temperatur scheiden sich leicht Coffeinkrystalle aus. 3. Diazolösung I: 5 *g* Sulfanilsäure und 15 *ccm* konz. Salzsäure werden mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt. Diazolösung II: 0,5 *g* Natriumnitrit werden in 100 *ccm* Wasser aufgelöst. Unmittelbar vor dem Gebrauch werden 10 *ccm* der Lösung 1 mit 0,25 *ccm* (= 6 Tropfen) der Lösung 2 gemischt.

Ausführung der Reaktion. Man bereitet zwei Reaktionsmischungen: I. (Hauptprobe): 1 *ccm* Serum + 1 *ccm* Lösung 1 + 1 *ccm* Lösung 2 + 1,5 *ccm* Wasser + 0,5 *ccm* Diazomischung. II. (Kontrolle): 1 *ccm* Serum + 1 *ccm* Lösung 1 + 1 *ccm* Lösung 2 + 2 *ccm* Wasser. Erwies sich das Serum bei der Vorprobe als „direkt positiv", d. h. schnell und unmittelbar mit der Diazolösung reagierend, oder als sehr bilirubinreich, so verwendet man bei der Hauptprobe 1 *ccm* Diazomischung und 1 *ccm* Wasser. Noch besser ist es, in solchen Fällen eine Serumverdünnung von 1:2 bis 1:5 zu verwenden. Beide Lösungen, d. h. die Hauptprobe und die Kontrolle, werden in Gefäßen von je 1 *ccm* Schichtdicke gegen einander auf ihre Lichtextinktion im Pulfrichschen Stufenphotometer untersucht; die Extinktion wird sowohl durch das Filter S 53 als auch durch S 43 ermittelt. Die letztere Ablesung erfolgt 3—5 min nach dem Zufügen der Diazoniumlösung zu der Hauptprobe. Bezeichnet man die so ermittelten Extinktionskoeffizienten mit E_1^{53} und E_1^{43}, so ist die gesuchte Bilirubinkonzentration in *mg*-%: $c = 5{,}62\ E_1^{53} - 1{,}12\ (E_1^{43} - s)$, wobei s bei Verwendung von 0,5 *ccm* Diazolösung den Wert 0,06 besitzt. Bei Ver-

[1]) Biochem. Ztschrft. **289**, 1 (1936); Klin. Wochenschrft. **15**, 1922 (1936).

wendung von 1 *ccm* Diazolösung erhöht sich dieser Wert auf das Doppelte, d. h. auf 0,12.

Sind sehr niedrige Bilirubinwerte zu erwarten, so nimmt man sowohl für die Hauptprobe wie für die Kontrolle je 2 *ccm* Serum und entsprechend weniger Wasser. Das Resultat ist in diesem Falle durch 2 zu teilen. Eine noch höhere Genauigkeit ergibt sich bei Anwendung der doppelten Mengen. Dies gestattet, die Lichtextinktion bei 3 *ccm* Schichtdicke abzulesen.

Ein Vorteil dieser Methode besteht in der Vermeidung von Eiweißfällungen, wodurch erhebliche Bilirubinmengen durch Adsorption verloren gehen können.

C. Bilirubinnachweis im Harn.

Naumann[1]) beschreibt eine neue Methode zum Nachweis von Bilirubin im Harn. Die Methode beruht auf der Adsorption des Gallenfarbstoffes durch eine Talkschicht und auf der Bildung von blauem Bilicyanin durch Oxydation mit 1 Tropfen des Reagenses von Fouché. Die Ausführung gestaltet sich wie folgt. In einen Büchnertrichter von 3,5 *cm* Durchmesser kommt ein Papierfilter von 3 *cm* Durchmesser. Dieses wird mit Wasser befeuchtet. 5 *ccm* einer 10%igen, gut geschüttelten wäßrigen Talksuspension werden auf das Filter gebracht und bis zur Trockne abgesaugt. Auf diese Talkschicht gießt man nun 5 *ccm* des zu untersuchenden Harns, saugt wiederum ab, wonach die Talkschicht als gelbe oder orangefarbige Scheibe erscheint. In die Mitte dieser Scheibe gibt man 1 Tropfen des Reagenses von Fouché (25 *g* Trichloressigsäure, 10 *ccm* 10%iger $FeCl_3$-Lösung und 100 *ccm* destilliertes Wasser) oder 1 Tropfen 10%iger Salpetersäure und saugt ab. Spuren von Bilirubin erscheinen sofort als deutlicher blauer Fleck. Die Stärke der Farbe nimmt innerhalb von 1—2 Stdn. zu, wird dann allmählich schwächer und verschwindet gewöhnlich nach 20 Stdn. bis auf einen grauen Schimmer, es sei denn, daß die Reaktion sehr stark war.

D. Gleichzeitige Carotin- und Xanthophyllbestimmung nach S. W. Clausen und A. B. Mc Coord[2]).

Die beiden Carotinoide, das Carotin und das Xanthophyll, werden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten bestimmt. Als eine solche Flüssigkeitskombination bewährten sich Hexan und wasserhaltiger Diacetonalkohol. Carotin ist in Hexan, Xanthophyll dagegen in Diacetonalkohol sehr leicht löslich. Die carotin- und xanthophyllhaltige Lösung wird zuerst mit einem Hexan-Diacetonalkoholgemisch geschüttelt, dann wird die Farbintensität sowohl der Hexan- wie der Diacetonalkoholschicht im Colorimeter gemessen. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine 0,02%ige Lösung von Kaliumdichromat. Aus den beiden gefundenen Werten läßt sich an Hand eines Nomogramms der Carotin- und Xanthophyllgehalt ablesen. Das Nomogramm ist in der Originalarbeit abgebildet. I. Abelin.

[1]) Biochemical Journ. **30**, 762 (1936). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **113**, 89 (1936).

Neue Methode der Kreatininbestimmung nach S. R. Benedict und J. A. Behre[1]).

Erforderliche Reagenzien.

1. Kreatinin-Stamm- und Gebrauchslösung. a) Stammlösung: 100 *mg* reines Kreatinin werden in 100 *ccm* 0,1 n-Salzsäure gelöst. b) Gebrauchslösung: 25 *ccm* der Stammlösung werden mit 75 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt. 2 *ccm* dieser Lösung enthalten 0,5 *mg* Kreatinin.

2. Eine 1%ige Lösung gereinigter 3-5-Dinitrobenzoesäure in 95%igem Alkohol. Die Lösung muß in einer braunen, gut verschlossenen Flasche aufbewahrt werden.

3. Eine 6%ige Lösung von Natronlauge.

Kreatininbestimmung im Harn. Die Harnprobe soll am besten 0,5 *mg* Kreatinin in 1—2 *ccm* enthalten. Harne mit einem spezifischen Gewicht unter 1,010 brauchen gewöhnlich nicht verdünnt zu werden. Harne mit einem hohen spezifischen Gewicht sollen im Verhältnis von 1:4 verdünnt werden. Normaler Harn kann im Verhältnis 1:1 mit destilliertem Wasser gemischt werden.

Ausführung der Reaktion. Man benutzt drei Reagensgläser, welche bei 15 *ccm* eine Marke tragen. In das erste Gläschen kommen 2 *ccm* der verdünnten Kreatininstandardlösung (Gebrauchslösung). In das zweite Gläschen kommt 1 *ccm* und in das dritte kommen 2 *ccm* des verdünnten Harnes. Das Röhrchen 2 (mit 1 *ccm* Harn) wird mit 1 *ccm* Wasser versetzt. Mit möglichst kurzer Zwischenzeit werden in jedes Gläschen 3 *ccm* der Dinitrobenzoesäurelösung und 1 *ccm* 6%iger Natronlauge gebracht. Die Gläschen dürfen dem direkten Sonnenlicht nicht ausgesetzt werden. Nach 10—12 min werden alle drei Röhrchen mit Wasser auf 15 *ccm* aufgefüllt. Auch hier soll die Zeitdauer der Auffüllung 45 Sekunden nicht übersteigen. Die Proben werden gut gemischt und innerhalb von 8 min im Colorimeter oder Photometer untersucht. Das Standardröhrchen soll etwa doppelt so viel Kreatinin enthalten wie das Röhrchen mit dem verdünnten Harn.

Kreatin, Glucose, Aceton und Diacetessigsäure stören die Reaktion nicht. Nur in ganz hoher Konzentration können sich Aceton und Acetessigsäure als störend erweisen. Diese beiden Substanzen müssen dann vor der Ausführung der Kreatininbestimmung entfernt werden. Doch dürfte dies nur selten notwendig sein. I. Abelin.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **114**, 522 (1936).

Über die Anwendung mikroanalytischer Methoden in der Gesteinsanalyse.

Von

Friedrich Hecht.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

[Eingegangen am 29. August 1937.]

Zu den für die Mineralogie und die mit ihr verwandten Wissenschaften wichtigsten mineralanalytischen Verfahren zählt die sogenannte „Gesteinsanalyse", worunter man die Analyse der silicatischen oder carbonatischen Gesteine versteht, die die Erdrinde zusammensetzen. Diese ihre große Bedeutung ergibt sich natürlicherweise aus der Tatsache, daß beim Aufbau der Erdkruste vor allem die silicatischen Mineralien und Gesteine weitaus überwiegen. Es ist daher verständlich, daß ein so bedeutender Analytiker wie W. F. Hillebrand dem Ausbau der darauf bezüglichen Methoden einen großen Teil seiner Lebensarbeit gewidmet hat. Auch die heutige Analytikergeneration bedient sich noch weitgehend seiner Verfahren, die, wenn auch teilweise in etwas abgeänderter und verbesserter Form, noch immer die Grundlage der meisten Bestimmungen bilden.

Vor wenigen Jahrzehnten begnügte sich die Gesteinsanalyse noch mit der Bestimmung von 13—15 Bestandteilen. Die zunehmende Kenntnis geochemischer Tatsachen und Zusammenhänge brachte es mit sich, daß allmählich die Zahl der interessierenden Elemente sich vergrößerte und heute schon 25—30 beträgt, von denen mehr als die Hälfte nur als sehr geringe Beimengungen, teils in disperser Form, teils in Gestalt eingesprengter Mineralien (wie z. B. Zirkone) vorkommt. Schon W. F. Hillebrand[1]) berücksichtigte in seinem Standardwerk über die Gesteinsanalyse diese Elemente. Während die Verteilung der Hauptbestandteile über die einzelnen Gebiete der Erdoberfläche sehr weitgehend bekannt ist, verlangt die moderne geochemische Forschung eine wesentliche Vermehrung unseres Wissens über die Häufigkeit, Verteilung und Form der Nebenbestandteile und der „Spurenelemente"[2]). Wenngleich die Spektralanalyse auf diesem Gebiet schon wertvolle Dienste leistet und in naher Zukunft wohl noch wertvollere leisten wird, so hat die Be-

[1]) The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks (1919). — [2]) Der Begriff der „Spur" ist hier wohl bis zum Bereich von 0,1% auszudehnen.

stimmung der Nebenbestandteile auf rein chemisch-analytischem Wege doch zweifellos in keiner Weise ihre Bedeutung verloren.

Der Verfasser möchte darauf hinweisen, daß zu dieser „quantitativen Spurensuche" die quantitative anorganische Mikroanalyse wichtige Beiträge zu leisten berufen erscheint. Zwei Aufgaben sind ihr hier derzeit gestellt: einerseits ist sie schon heute durch die verfeinerte Mikrotechnik imstande, die bisher üblichen Abtrennungen der „Spurenelemente" von den Hauptbestandteilen wesentlich zu erleichtern und nach der Abtrennung durch weitere Trennung einzelner „Spurenelemente" untereinander und darauffolgende Einzelbestimmung nach rein mikroanalytischen Methoden eine weit höhere relative Genauigkeit zu verbürgen, als es die bisherige primitive Methodik vermochte, die sich ganz einfach kleiner Bechergläser und Papierfilter bediente. Andererseits aber wird es eine zweite, reizvolle und erfolgversprechende Aufgabe der Mikroanalyse sein, sowohl die bisher üblichen Bestimmungsmethoden als auch neuartige an synthetischen Mischungen aus reinsten Substanzen in bezug auf ihre Wirksamkeit und Zuverlässigkeit zu erproben. Die bisherigen Methoden mögen zwar in der Hand eines erfahrenen Analytikers bei jedesmaliger Wiederholung einer Bestimmung übereinstimmende Ergebnisse liefern, doch ist dies noch keineswegs ein Beweis für die absolute Richtigkeit der so erhaltenen Werte[1]). Dieser Beweis kann nur durch Überprüfung der Methoden an synthetischen Gemischen bekannter Zusammensetzung erbracht werden, was wohl in den meisten Fällen bisher nicht geschehen ist. Die analytische Chemie wird auf die Dauer diese Aufgabe kaum umgehen können. Je früher sie in Angriff genommen werden wird, desto fruchtbarer werden die Ergebnisse für die Geochemie sein. Während also diese zweite der aufgezeigten Aufgaben sehr viel mühevolle Arbeit erfordern wird, bietet die erste bei dem derzeitigen Stand mikroanalytischer Arbeitstechnik dem darin Erfahrenen kaum nennenswerte Schwierigkeiten.

Der Zweck dieser Zeilen ist es, diejenigen Gesteinsanalytiker, welche über keine Erfahrung auf dem Gebiet der quantitativen anorganischen Mikroanalyse verfügen, auf die erwähnte, noch kaum benutzte Möglichkeit hinzuweisen. Zu diesem Zweck sollen vorerst nur ganz kurz die wichtigsten apparativen Hilfsmittel erwähnt werden, da sie in früheren Arbeiten des Verfassers[2]) schon mehrfach eingehend beschrieben worden sind. Hierauf wird dargelegt werden, wie man diese Hilfsmittel bei einigen

[1]) Damit soll aber keineswegs von vornherein behauptet werden, daß diese Methoden tatsächlich nicht exakt sind. Es soll vielmehr die Ansicht ausgesprochen werden, daß diese Exaktheit in vielen Fällen noch bewiesen werden muß. — [2]) F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, Mikrochemie **12**, 281 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 370 (1934); F. Hecht, Americ. Journ. Science [5] **27**, 321 (1934); Österr. Chem. Ztg. **40**, 243 (1937).

Bestimmungen der „Spurenelemente" mit Erfolg benutzen kann, ohne dabei hier schon auf Vollständigkeit Gewicht zu legen. Es mag genügen, einige Beispiele anzuführen. Hat man einige Erfahrungen im mikroanalytischen Arbeiten erworben, wird es ein leichtes sein, die Methodik auf andere Fälle zu übertragen.

A. Apparative Behelfe.

Als Mikrogefäße benötigt man einige Porzellan- und Platintiegel bestimmter Art. Die ziemlich dünnwandigen[1]) Platintiegel sind 10—11 *g* schwer und haben folgende Abmessungen: oberer Durchmesser 28 *mm*, unterer Durchmesser (Bodenfläche) 17 *mm*, Höhe 40 *mm*, Fassungsraum etwa 20 *ccm*. Sie werden auf Verlangen von der Firma W. C. Heraeus in Hanau angefertigt. Die Maße der Berliner Porzellantiegel der Gattung C1 sind folgende: oberer äußerer Durchmesser 33 *mm*, unterer Durchmesser 19 *mm*, Höhe 43 *mm*, Fassungsraum etwa 25 *ccm*. Einige der Porzellantiegel sollen auf der Bodenfläche auch außen glasiert sein, damit die gesamte äußere Oberfläche vor Wägungen leicht abzuwischen ist. Ferner müssen einige Mikrofilterstäbchen nach F. Emich vorhanden sein, etwa sechs bis sieben aus Berliner Porzellan mit Porzellansinterfläche und drei bis vier aus Platin (erhältlich bei Heraeus). Neben drei bis vier der genannten Platintiegel wird man mit drei bis vier unten glasierten und vier bis sechs unglasierten Porzellantiegeln der genannten Gattung auskommen. Auch einige Mikrobecher aus Jenaer Geräteglas mit einem Volumen von 10—25 *ccm* sollten vorhanden sein.

Hat man die Aufgabe, Gase wie z. B. Schwefelwasserstoff in eine Mikrolösung einzuleiten, die sich in einem Porzellantiegel befindet, so bedient man sich gewölbter Uhrgläser mit in der Mitte eingeschmolzener Gaseinleitungscapillare. Wird letztere an der unteren Seite des Uhrglases verkürzt, so eignet sich diese Deckkappe sehr gut zum verlustlosen Neutralisieren von Sodalösungen durch Überleiten von Salzsäuregas.

Als Wasserbadaufsätze für die Tiegel genügen für die allermeisten Zwecke solche aus Jenaer Glas, welche die Gestalt eines umgekehrten, weithalsigen, abgeschnittenen Trichters besitzen, in dessen verengter Öffnung der Mikrobecher oder der Tiegel sitzt. In besonderen Fällen ist das Wasserbad für mikroanalytische Zwecke nach W. Reich-Rohrwig[2]) zu verwenden.

Capillarpipetten und ein dazu passendes gläsernes Mikropipettengestell sind in den früheren Arbeiten abgebildet[3]).

Als Spritzflaschen verwendet man solche aus Jenaer Geräteglas, welche aus zwei Teilen bestehen: einem unteren von der Gestalt eines

[1]) Wegen der 20 *g* betragenden Maximalbelastungsfähigkeit der Mikrowaage. [2]) Mikrochemie **12**, 189 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 359 (1935). [3]) F. Hecht und W. Reich-Rohrwig bezw. F. Hecht a. a. O.

Erlenmeyerkölbchens und einem oberen, der dem unteren aufgeschliffen ist und einen Speichelfänger sowie ein eingeschmolzenes Glasrohr enthält, das mit der Spritzcapillare aus einem Stück gefertigt ist.

Auch vier bis fünf sogenannte Jenaer Mikrofilterbecher nach Emich und E. Schwarz-Bergkampf sind erforderlich, bezüglich deren auf die Originalarbeit verwiesen sei[1]). Sie sind gleichzeitig Fällungs-, Filtrations- und Wägungsgefäß.

Für Mikrofiltrationen dient eine in der Abb. 36 dargestellte Vorrichtung (Durchmesser von a 10 *cm*, Höhe 10 *cm*). Sie gestattet, in das Innere von a sowohl einen Mikrobecher als auch ein 100 *ccm*-Becherglas zu stellen, falls es sich um das Absaugen eines „Makro"-Filtrates von einer in einem Becherglas befindlichen, sehr geringen Niederschlagsmenge handelt. Das Funktionieren dieser Vorrichtung ist wohl aus der Abbildung klar zu entnehmen. b_1 und b_2 sind zwei planparallel aufeinander

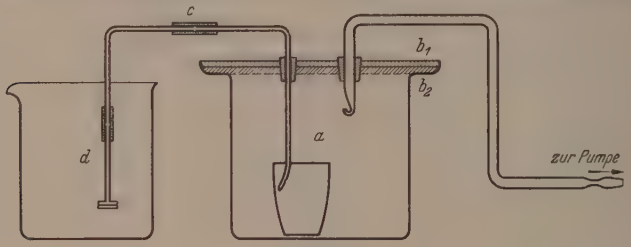


Abb. 36.

geschliffene Glasplatten. Bei c ist die Capillare durchschnitten, die beiden Enden sind durch ein Stückchen eng passenden Gummischlauches drehbar aneinander gefügt. d ist ein an der Capillare durch einen Schlauch befestigtes Porzellanfilterstäbchen mit porösem Boden.

Die Wägungen auf der Mikrowaage sind mit Hilfe von gleichartigen Gegengewichten (Taragefäßen) vorzunehmen und nur die möglichst gering zu wählende Differenz ist durch Gewichtsstücke und den Reiter auszugleichen. Hat man z. B. einen Satz Filterbecher oder Tiegel samt Filterstäbchen[2]), so wählt man einen Becher oder einen Tiegel samt Stäbchen aus, dessen Gewicht in der Mitte liegt. Diesen Tiegel samt Stäbchen bezw. diesen Filterbecher benutzt man als Taragefäß und läßt ihn nach gründlichem Säubern und Trocknen dauernd in der Mikrowaage stehen. Es ist ohne weiteres möglich, das Gegengewicht, wenn es schwerer als das zu wägende Objekt ist, auf die linke Waagschale zu stellen. Auf der rechten muß sich das leichtere Gefäß befinden. Das Gewicht

[1]) E. Schwarz-Bergkampf, diese Ztschrft. **69**, 336 (1926). — [2]) Die Tiegel und Filterstäbchen werden in der Mikroanalyse stets zusammen gewogen.

eines Niederschlages oder einer Einwage ergibt sich in jedem Fall einfach aus der Differenz der vorangehenden und der darauffolgenden Wägung, einerlei ob das Taragefäß links oder rechts steht. Diese gleichartigen Gegengewichte bewirken weitgehende Unabhängigkeit einerseits von den Schwankungen des Luftdruckes und der Temperatur, andererseits von denen der Feuchtigkeit, da die Oberfläche und das spezifische Gewicht des zu wägenden Gefäßes und seines Gegengewichtes gleich groß sind, so daß sowohl die Änderung des Auftriebes in Luft als auch die Ausbildung einer Wasserhaut bei beiden Gefäßen sich in der gleichen Weise bemerkbar macht.

Übrigens genügt für die Bestimmung der „Spurenelemente" eine sogenannte „Halbmikrowaage", welche noch die Hundertstel Milligramm sicher zu wägen erlaubt, vollauf.

B. Spezialmethoden.

Im folgenden wird eine Auswahl einiger Fälle angegeben, in denen die Mikrogewichtsanalyse erfolgreich auf Probleme der Gesteinsanalyse angewendet werden kann.

I. Bestimmung von Kupfer.

Wenn man es nicht vorzieht, das Kupfer nach A. W. Groves[1]) mit Diäthyldithiocarbamat colorimetrisch zu bestimmen, kann man folgendes Verfahren anwenden: 2 *g* des Minerals werden mit Flußsäure und einigen *ccm* Schwefelsäure in einer Platinschale aufgeschlossen. Die Flußsäure ist ein- oder zweimal zu erneuern. Der Rückstand wird mit der Schwefelsäure abgeraucht, bis schwere weiße Dämpfe entweichen, dann erkalten gelassen und mit Wasser in ein 250 *ccm*-Becherglas gespült. Das Gesamtvolumen soll höchstens 100 *ccm* betragen. Falls sich auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad nicht alles löst, wird durch ein Blaubandfilter filtriert. In die heiße Lösung wird Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten eingeleitet und sodann das ausgeschiedene Sulfid absitzen gelassen. Nunmehr wird die Lösung mit Hilfe der in der Abb. 36 (S. 388) dargestellten Apparatur durch ein Porzellanfilterstäbchen[2]) abgesaugt und der Niederschlag 5—6mal mit möglichst wenig gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden sind, in der Weise gewaschen, daß mit einer Mikrospritzflasche in sehr dünnem Strahl die Wände des Becherglases und das Porzellanfilterstäbchen abgespült werden. Man benötigt auf diese Weise für jede Waschung nur etwa je 2 *ccm*. Bei einiger Übung kann man sogar mit weniger

[1]) Mineral. Mag. Journ. mineral. Soc. **24**, 35 (1935); siehe auch T. Callan und J. A. R. Henderson, Analyst **54**, 650 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930). — [2]) Nach Ansicht des Verfassers sind bei dieser Bestimmung angesichts der geringen Niederschlagsmenge die Mikrofilterstäbchen den ebenfalls erhältlichen Makrofilterstäbchen aus Porzellan vorzuziehen.

Waschflüssigkeit auskommen. Diese wird jedesmal aus dem Filterstäbchen und der Filtriercapillare abgesaugt. Der Niederschlag wird im bedeckten Becherglas samt dem Filterstäbchen mit 5 *ccm* umgekehrten Königswassers einige Zeit auf dem Wasserbad behandelt, wobei der Schwefel zum allergrößten Teil wegoxydiert wird. Nach etwa 1 Stde. wird das Uhrglas mit Wasser in das Becherglas abgespritzt, die Lösung weitgehend eingedampft und dann durch das Porzellanfilterstäbchen unter Nachwaschen mit verdünnter heißer Salpetersäure (Mikrospritzflasche) in einen 25 *ccm*-Porzellantiegel übergesaugt und dort eingedampft. Der Rückstand wird in 0,2 *ccm* auf das Zehnfache verdünnter Salpetersäure und ½ *ccm* heißem Wasser ganz oder wenigstens zum größten Teil gelöst, die Lösung durch ein Porzellan- oder Platinfilter in einen Mikrofilterbecher übergesaugt und mit heißem Wasser nachgespült, wobei das schließliche Endvolumen 2—2½ *ccm* nicht überschreiten soll. Dann wird mit einer Mikropipette 1 *ccm* Aceton zugefügt und im übrigen nach der Vorschrift von F. Hecht und R. Reissner[1]) das Kupfer mit acetonischer Dibromoxinlösung (5,7-Dibrom-8-oxychinolin) als Kupferdibromoxychinolat[2]) $Cu(C_9H_4ONBr_2)_2$ ausgefällt und bestimmt. In einem Jenaer Mikrofilterbecher der gangbaren Größe (10 *ccm* Innenraum) sind 0,7—1 *mg* CuO als Höchstgrenze noch gut bestimmbar. Für noch größere Kupfermengen sind die üblichen Filterbecher zu klein[3]).

Der Filterbecher wird vor dem Trocknen[4]) erst mit einem feuchten Flanellappen, hierauf mit einem Stück trockenen Rehleders zum Zweck der Reinigung äußerlich abgewischt.

II. Trennung und Bestimmung von Mangan, Zink, Nickel und Kobalt.

Nach W. F. Hillebrand[5]) fällt man die Sesquioxyde erst als basische Acetate, dann nach Auflösen in Säure noch ein zweites Mal mit Ammoniak, dampft die Filtrate ein, wobei kleine Reste von Aluminiumhydroxyd ausfallen, filtriert diese ab und fällt aus den auf ein kleines Volumen gebrachten vereinigten Filtraten die Sulfide von Mn, Zn, Cu, Ni, Co und etwas Pt aus ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff aus. Die Fällung erfolgt in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen, welches verschlossen mindestens 24 Stdn. stehen gelassen wird.

Das Filtrieren des Niederschlages geschieht nun zweckmäßigerweise nicht auf ein kleines Papierfilter, sondern mittels eines Porzellanfilterstäbchens in der gleichen Weise, wie unter I beschrieben worden ist.

---

[1]) Mikrochemie **17**, 127 (1935); vergl. diese Ztschrft. **107**, 283 (1936). — [2]) Mit einem Kupfergehalt von 9,53%. — [3]) Schott u. Gen. liefern auf Bestellung auch größere Filterbecher. In der Gesteinsanalyse wird man in der Regel mit der üblichen Größe das Auslangen finden. — [4]) F. Hecht, W. Reich-Rohrwig und H. Brantner, diese Ztschrft. **95**, 160 (1933). — [5]) a. a. O.

a) Trennung des Zinks und Mangans von Nickel und Kobalt.

Der Niederschlag wird mit schwefelammon- und ammoniumchloridhaltigem Wasser gewaschen und dann nach Hillebrand (S. 136) mit Schwefelwasserstoffwasser, dem $^1/_5$ seines Volumens an Salzsäure (D 1,11) zugesetzt wird, digeriert. Die Lösung, welche im wesentlichen Mn und Zn enthält[1]), wird durch das Porzellanfilter in einen Porzellantiegel abgesaugt und in diesem eingedampft (Weiterbehandlung unter b).

b) Trennung von Mangan und Bestimmung des Zinks.

Der Eindampfrückstand der obigen Lösung wird in 1—2 Tropfen Salzsäure und 1 *ccm* Wasser gelöst und die Lösung durch ein Porzellanfilter in einen bei 140° gewichtskonstant getrockneten Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt. 3maliges Nachspülen mit je ½ *ccm* Wasser genügt. Hierauf setzt man ½ *ccm* einer konzentrierten (etwa 70%igen) Ammoniumacetatlösung zu, erwärmt, indem man den Filterbecher in einen Wasserbadaufsatz stellt, auf etwa 60° und fällt nun, falls man von etwa 1 *g* Einwage ausgegangen ist, mit ½ *ccm* einer 4%igen Oxinacetatlösung[2]). Es empfiehlt sich, noch 0,05 *ccm* 10%iges Ammoniak zuzusetzen. Der Niederschlag von Zinkoxinat (= Zinkoxychinolat) wird absitzen gelassen und nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. filtriert, wobei mit heißem Wasser in Anteilen von je 0,5 *ccm* so lange gewaschen wird, bis das ablaufende Filtrat farblos ist. In der Regel ist dies nach 4—5maligem Waschen völlig erreicht. Das Filtrat wird in einem Porzellantiegel aufgefangen und nach c weiter verarbeitet. Der Filterbecher mit dem Niederschlag wird nach dem Abwischen bei 140° gewichtskonstant getrocknet und als $Zn(C_6H_9ON)_2$ gewogen.

c) Bestimmung des Mangans.

Das Mn-haltige Filtrat vom Zinkoxinat wird in dem Porzellantiegel so weit wie möglich eingedampft, dann im bedeckten Tiegel mit 2 *ccm* Königswasser behandelt, das Uhrglas nach dem Ausreagieren abgenommen und abgespritzt, die Lösung eingedampft. Der Rückstand wird im bedeckten Tiegel nochmals mit ½ *ccm* Perhydrol und 2 *ccm* Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt; nach Beendigung der Reaktion wird das Uhrglas abgenommen und die Lösung eingedampft. Nach vorsichtigem schwachen Glühen zwecks Zerstörung der restlichen organischen Substanz wird der Rückstand auf dem Wasserbad in 0,2 *ccm* Salzsäure und 1 *ccm* Wasser gelöst, sodann die Lösung durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen samt Platinfilter gewogenen Platintiegel

[1]) Aufgabe künftiger Versuche wird es natürlich sein müssen, eine exaktere Trennung des Mangans, Zinks, Nickels, Kobalts, Kupfers und des beigemengten Platins zu finden. — [2]) Diese wird durch Auflösen von 4 *g* 8-Oxychinolin p. a. in 8 *g* Eisessig unter Erwärmen und nachfolgendes Verdünnen mit heißem Wasser auf 100 *ccm* hergestellt. Zum Schluß wird filtriert.

übergesaugt, mit 1 *ccm* gesättigtem Bromwasser versetzt und so stark ammoniakalisch gemacht, daß die Lösung sehr deutlich danach riecht. Die Lösung wird im bedeckten Tiegel ½ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, das Ammoniak ergänzt und dann der Niederschlag mittels des Platinfilterstäbchens filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Der Tiegel samt Filter und Niederschlag wird auf dem Wasserbad getrocknet, abgewischt und dann im elektrischen Ofen bei 1000° geglüht. Die Auswage ergibt Mn_3O_4. Es kommt jedoch manchmal vor, daß der Manganniederschlag durch das Filter läuft. Es ist nach den Beobachtungen des Verfassers zweckmäßig, den Niederschlag nicht in einem Platin-, sondern in einem Porzellantiegel, der zusammen mit einem Porzellanfilterstäbchen gewogen worden ist, zu fällen. Es scheint, daß im Porzellantiegel der Niederschlag weniger zum Kolloidalwerden neigt als im Platintiegel. Der Porzellantiegel und das Porzellanfilter sollen nur auf 900° erhitzt werden, da bei höherer Temperatur ihre Gewichtskonstanz wesentlich schlechter ist als die von Platin.

Selbstverständlich kann man zur Kontrolle den Niederschlag von Mn_3O_4 colorimetrieren. Die Bestimmung des Gesamtmangans soll ja nach Hillebrand überhaupt in einer eigenen Einwage colorimetrisch vorgenommen werden, da ganz kleine Manganmengen zusammen mit dem Calciumoxalat und dem Magnesiumammoniumphosphat ausfallen.

d) Trennung des Platins und Kupfers von Nickel und Kobalt.

Die Sulfide von Ni, Co, Cu und Pt (siehe unter a) werden auf dem Wasserbad in einigen Kubikzentimetern Königswasser gelöst. Nach dem Ausreagieren wird die Lösung durch das Porzellanfilterstäbchen in einen Porzellantiegel übergesaugt, in diesem eingedampft und mit Salzsäure abgeraucht. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit 0,2 *ccm* Salzsäure und 3 *ccm* Wasser wird in die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff durch ein „Gaseinleitungsrohr" (siehe S. 387) eingeleitet. Dabei werden Kupfer und Platin gefällt. Der Tiegel mit Lösung und Niederschlag wird, nachdem das Einleitungsrohr mit Schwefelwasserstoffwasser abgespritzt worden ist, erst bedeckt, dann ohne Uhrglas[1]) auf dem Wasserbad erwärmt und die Flüssigkeit auf das halbe Volumen konzentriert. Hierauf wird mit Wasser wieder auf insgesamt 3—4 *ccm* verdünnt und in die warme Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Sulfidniederschlag wird mittels eines Porzellanfilterstäbchens filtriert und mit ganz schwach salzsaurem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Den Niederschlag verwirft man zweckmäßig, ohne das Kupfer zu bestimmen, da dieses, so weit es an dieser Stelle des Analysenganges gefunden wird, möglicherweise von den kupfernen Wasserbädern stammen

[1]) Wenn die Gefahr des Spritzens infolge Entweichens von Schwefelwasserstoff vorüber ist.

kann. Das Filtrat wird in einem 25 *ccm* fassenden Jenaer Becherglas (hohe Form) mit Ausgußöffnung aufgefangen und eingedampft. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes mit 1 Tropfen Salzsäure und 3 *ccm* Wasser wird die Lösung in einen 25 *ccm*-Meßkolben gespült.

e) Bestimmung von Nickel.

10 *ccm* dieser Lösung werden in einen samt Porzellanfiltertstäbchen gewogenen Berliner Porzellantiegel von 14 *ccm* Fassungsvermögen (mit glasierter Unterseite) gebracht, in diesem auf etwa 1 *ccm* eingedampft und mit 0,4—0,5 *ccm* einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung versetzt. Sodann wird schwach ammoniakalisch gemacht und abkühlen gelassen. Nach 1 Stde. wird die Lösung durch das mitgewogene Porzellanfilterstäbchen abgesaugt und der Niederschlag 4—5mal mit je ½ *ccm* warmem Wasser gewaschen. Tiegel und Filterstäbchen werden auf dem Wasserbad vorgetrocknet, sodann säubert man die Außenseite des Tiegels und das obere Ende des Stieles des Filterstäbchens erst mit einem feuchten Flanellappen, dann mit einem Stück trockenen Rehleders und trocknet den Tiegel in einem Trockenschrank bei 110—120° bis zum konstanten Gewicht. Die Auswage ist Nickeldimethylglyoxim.

f) Bestimmung von Kobalt.

Weitere 10 *ccm* der Lösung, die Nickel und Kobalt enthält (siehe unter d), werden aus dem Meßkolben in einen samt Platinfilter gewogenen Platintiegel einpipettiert, auf etwa 3 *ccm* eingedampft und sodann mit 1 Tropfen Perhydrol versetzt. Sodann wird die Lösung mit 0,15 *ccm* 2 n-Natronlauge versetzt und erwärmt[1]), worauf 1,5 *ccm* Eisessig zugefügt werden. Nach kurzem Erwärmen gibt man 0,5 *ccm* des essigsauren α-Nitroso-β-naphthol-Reagenses[2]) hinzu und erwärmt während 5 min weiter auf dem Wasserbad. Der kaum sichtbare Niederschlag wird auf das vorher mitgewogene Platinfilter abfiltriert und 1mal mit ½ *ccm* heißer 33%iger Essigsäure, hierauf 3mal mit je ½ *ccm* sehr heißem Wasser gewaschen. Tiegel und Filter werden hierauf auf dem Wasserbad vorgetrocknet und schließlich im elektrischen Ofen allmählich auf 1000° erhitzt. Die Auswage wird als Co_3O_4 betrachtet.

III. Bestimmung des den Magnesiumpyrophosphatniederschlag verunreinigenden Calciums.

Nach Hillebrand (S. 152) ist der geglühte Niederschlag von Magnesiumpyrophosphat gewöhnlich durch ein wenig Calcium verunreinigt.

[1]) C. Mayr und F. Feigl, diese Ztschrft. **90**, 15 (1932). — [2]) Herstellung des Reagenses nach C. Mayr und F. Feigl (a. a. O.): 4 *g* Reagens werden in der Kälte unter öfterem Umrühren in 100 *ccm* Eisessig gelöst, worauf 100 *ccm* heißes Wasser zugesetzt werden. Zum Schluß wird filtriert. (Für die Mikroanalyse wird man sich selbstverständlich entsprechend kleinere Mengen des Reagenses herstellen.)

Um dieses zu bestimmen, geht man folgendermaßen vor: das Magnesiumpyrophosphat wird in einem 150 *ccm* fassenden Jenaer Becherglas (hohe Form) in einigen *ccm* 2 n-Schwefelsäure gelöst; hierauf wird so viel absoluter Alkohol zugefügt, daß seine Menge 90—95% des Endvolumens beträgt. Nach einigen Stunden wird die Lösung durch ein Platinfilterstäbchen abgesaugt. Das Calciumsulfat befindet sich nunmehr teils im Becherglas, teils auf dem Platinfilterstäbchen. Um es in Lösung zu bringen, wird nach Zugabe von 5 *ccm* Salzsäure (1:3) das Becherglas samt dem Platinfilter, mit einem Uhrglas bedeckt, auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abnehmen des Uhrglases werden die Wände des Becherglases mit heißer Salzsäure (1:3) abgespült; das Platinfilter wird mit einer Pinzette, welche mit Platinenden versehen ist, gefaßt, der Stiel abgespült und mit der Saugapparatur verbunden. Die Lösung wird durch das Filterstäbchen in einen Platintiegel gesaugt und mit verdünnter Salzsäure nachgespült. Nun wird sie im Platintiegel auf wenige Zehntel Kubikzentimeter eingedampft. Hierauf wird mit 4 *ccm* Wasser verdünnt, mit 1 *ccm* kalt gesättigter Oxalsäurelösung versetzt und in der Wärme gegen Methylorange (1 Tropfen der Indikatorlösung) schwach ammoniakalisch gemacht. Nach 4stündigem Stehen wird der Niederschlag auf ein Platinfilter filtriert und mit 1%iger kalter Ammoniumoxalatlösung gewaschen. Tiegel und Filter werden erst auf dem Wasserbad, hierauf während 10 min im Trockenschrank bei 110° getrocknet und sodann im elektrischen Ofen allmählich bis auf 1000° gebracht. Das Calciumoxyd wird auf dem Wasserbad in 2 *ccm* 2 n-Salzsäure gelöst, die Lösung unter Nachspülen mit verdünnter Salzsäure in einen samt Platinfilter gewogenen Platintiegel übergesaugt und dort nach Zugabe von 0,1 *ccm* Schwefelsäure so weit wie möglich eingedampft. Nunmehr raucht man die Schwefelsäure mit kleiner Flamme des Brenners bis zum beginnenden Entweichen von SO_3-Dämpfen ab und fügt nach dem Abkühlen 1—1½ *ccm* Alkohol zu. Der Tiegel wird mit einem Uhrglas bedeckt, in einen Wasserbadaufsatz gestellt und darüber ein Becherglas (hohe Form) ohne Ausgußöffnung gestülpt. Am nächsten Tag wird durch das Platinfilterstäbchen filtriert und einige Male mit Alkohol gewaschen. Der Tiegel mit dem Filterstäbchen wird auf dem Wasserbad vorgetrocknet, abgewischt und schließlich im elektrischen Ofen auf etwa 600° erhitzt. Die Auswage ist $CaSO_4$. Aus ihr berechnet man das Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, und zieht dessen Menge von dem Gewicht des Magnesiumpyrophosphates ab.

IV. Bestimmung von Strontiumoxyd.

Auch die Endbestimmung von Strontium kann mikroanalytisch erfolgen. Nach dem Extrahieren der Nitrate des Calciums und Strontiums mit absolutem Ätheralkohol (Hillebrand, S. 144) wird der getrocknete Rückstand in einigen Kubikzentimetern heißem Wasser gelöst, die Lösung

in einem zusammen mit einem Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel aufgefangen, in diesem nach Zugabe von 0,1 *ccm* Schwefelsäure so weit wie möglich eingedampft und hierauf bis zum beginnenden Entweichen von SO_3-Dämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 1,5 *ccm* Wasser verdünnt, auf dem Wasserbad kurz erwärmt und nach dem Abkühlen mit 2 *ccm* Alkohol versetzt. Der Tiegel mit dem Strontiumsulfat wird in derselben Weise, wie unter III für Calciumsulfat beschrieben worden ist, bedeckt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag erfolgt die Filtration durch das Platinfilterstäbchen. Man wäscht das Strontiumsulfat 2mal mit 50%igem Alkohol, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden ist, hierauf 3mal mit reinem Alkohol, trocknet auf dem Wasserbad und erhitzt schließlich im elektrischen Ofen bei etwa 600°. Die Auswage ist $SrSO_4$.

Es ist im Prinzip natürlich möglich, schon bei der Extraktion der Nitrate mit Äther und Alkohol die Filtration des Strontiumnitrats nicht mittels eines kleinen Papierfilters, sondern mittels eines Platinfilterstäbchens vorzunehmen, dann das Strontiumnitrat in heißem Wasser zu lösen und diese Lösung durch dasselbe Platinfilter hindurchzusaugen. Wenn man jedoch Wert darauf legt, die wenigen Zehntel Milligramm der in Wasser unlöslichen Substanz zu bestimmen und vom Gewicht des Calciumoxyds in Abzug zu bringen, wie dies Hillebrand vorschlägt, so wäre dies in der Weise auszuführen, daß man das Platinfilterstäbchen vor der Filtration glüht und wägt und dieselben Operationen nach der Filtration vornimmt. Das Glühen des Filterstäbchens könnte dabei in einem reinen Platintiegel, der beide Male mitgewogen würde, erfolgen. Man müßte jedoch außerdem das Kölbchen, in dem sich die Nitrate befunden haben, mit heißem Wasser ausspülen, dieses Waschwasser durch ein Papierfilterchen gießen und letzteres ebenfalls, am besten in dem mit dem Filterstäbchen zusammen gewogenen Platintiegel, veraschen.

V. Bestimmung des Bariums.

Barium, Zirkon, seltene Erden, Gesamtschwefel und Chrom können nach Hillebrand (S. 170) in einer gesonderten Einwage von 2 *g* bestimmt werden, welche mit Soda und Salpeter aufgeschlossen wird. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Reduktion des Mangans mit Alkohol wird der unlösliche Anteil abfiltriert und mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Hierauf wird der Niederschlag vom Filter in ein Becherglas gespült und mit so viel warmer Schwefelsäure digeriert, als zum Auflösen der darin löslichen Bestandteile genügt. Ein brauner Niederschlag, der von Mangan herrührt, wird durch schweflige Säure in Lösung gebracht. Der geringe unlösliche Rückstand wird auf ein Papierfilter filtriert. Das Filter wird in einem gewöhnlichen Platin-

tiegel verbrannt, der Rückstand mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht und der nunmehr verbliebene Rückstand mit einigen Kubikzentimetern heißer verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Unlöslich bleiben die Sulfate von Barium, Strontium und teilweise von Calcium. Hier kann nun die mikroanalytische Weiterbehandlung einsetzen.

Man saugt die Lösung durch ein Platinfilterstäbchen ab und wäscht mit warmem Wasser 4—5mal aus. Nach Trocknen und schwachem Glühen wird der Rückstand mit etwas Soda aufgeschlossen, mit Wasser auf dem Wasserbad gründlich ausgelaugt und die Lösung in einen Mikrobecher (25 *ccm*) abgesaugt. Die ersten 2 *ccm* des Filtrates gießt man zweckmäßig nochmals in den Tiegel zurück, weil beim Aufschluß etwas Schmelze in das Innere des Platinfilterstäbchens eindringt und in ihr etwas Barium enthalten sein kann. Nach gutem Auswaschen mit warmem Wasser wird der unlösliche Rückstand in 2 *ccm* 2 n-Salzsäure gelöst und die Lösung durch das Platinfilter in einen der schon mehrmals erwähnten Mikroplatintiegel übergesaugt. In einem Volumen von 5 *ccm* wird das Bariumsulfat durch Zugabe von 1 *ccm* einer auf das 4fache verdünnten Schwefelsäure ausgefällt und nach Stehen über Nacht auf ein Platinfilter abfiltriert, wobei mehrmals mit warmem Wasser gewaschen wird. Hierauf trocknet man den Tiegel auf dem Wasserbad, bringt dann 3 *ccm* konz. Schwefelsäure hinein, erwärmt ½ Stde. auf dem Wasserbad und erhitzt noch kurze Zeit mit kleiner Flamme des Brenners. Die Lösung wird durch das Platinfilter in einen anderen Mikroplatintiegel übergesaugt, der zusammen mit einem Platinfilterstäbchen gewogen worden ist. Man wäscht noch 2mal mit je 1 *ccm* konzentrierter warmer Schwefelsäure nach. Zweckmäßig hält man dabei das Filterstäbchen, das mit der Absaugapparatur verbunden bleibt[1]), mit der rechten Hand, während man mit der linken Hand den Platintiegel (aus dem filtriert wird) derart hebt und senkt, daß das mit Schwefelsäure benetzte Filterstäbchen die Innenfläche abstreift, welche auf diese Weise überall mit heißer Schwefelsäure in Berührung kommt. Nach dem Übersaugen der Spülschwefelsäure wird der Platintiegel auf ein Tondreieck gesetzt und an seinem obersten Rand mit der entleuchteten Flamme eines waagrecht eingespannten Brenners erhitzt, so daß ohne Gefahr des Spritzens der weitaus größte Teil der Schwefelsäure abgeraucht wird. Ist die Schwefelsäuremenge auf etwa ½ *ccm* eingedampft, so entfernt man den Brenner, läßt erkalten und verdünnt in einem Guß mit 5 *ccm* Wasser, worauf sich das Bariumsulfat abscheidet. Nach einigem Stehen (besser über Nacht) filtriert man mittels des mitgewogenen Platinfilterstäbchens, wäscht mit

[1]) Die Gummischläuche der Absaugapparatur sind nach dem Durchsaugen der heißen Schwefelsäure, obwohl sie bei gutem Aneinanderschließen der Capillaren kaum angegriffen werden, auszuwechseln.

warmem Wasser, trocknet, glüht bei 800° im elektrischen Ofen und wägt. Die Auswage ist $BaSO_4$. Durch dieses der Vorschrift von Hillebrand entsprechende Umfällungsverfahren gelingt es, Ca und Sr zu entfernen.

VI. Bestimmung der seltenen Erden.

Die seltenen Erden sind nach Hillebrand (S. 176) aus der im Abschnitt V erwähnten Einwage für die Bestimmung von Barium, Zirkon, seltenen Erden, Gesamtschwefel und Chrom nach der Ausfällung des Zirkonphosphates bestimmbar. Mittels Kalilauge werden die Hydroxyde des Eisens, Titans und der seltenen Erden zusammen ausgefällt; der Niederschlag wird vom Filter in eine kleine Platinschale gespült, mit Flußsäure digeriert und die Lösung beinahe bis zur Trockne verdampft. Die unlöslichen Fluoride der seltenen Erden samt Verunreinigungen (welche die Hauptmenge des Niederschlages ausmachen können) werden in einen Platin- oder Hartgummitrichter abfiltriert und mit flußsäurehaltigem Wasser gewaschen. Wenn der Niederschlag über Erwarten reichlich ist, spült man ihn in die Platinschale zurück, dampft mit etwas Schwefelsäure ein, raucht ab, fällt mit Ammoniak, filtriert, spült den Hydroxydniederschlag wieder in die Schale und raucht nunmehr nochmals mit Flußsäure fast bis zur Trockne ab, worauf die Filtration der Fluoride auf einen Platin- oder Hartgummitrichter wiederholt wird. Dieser Niederschlag wird abermals in die Platinschale zurückgespült und mit Schwefelsäure zur Trockne abgeraucht. Das Filter wird verascht und die Asche noch vor dem Vertreiben der Schwefelsäure zu der Lösung hinzugefügt. Man löst die Sulfate in verdünnter Salzsäure, führt eine Fällung mit kohlensäurefreiem Ammoniak aus, filtriert den entstandenen Niederschlag mittels eines Platinfilterstäbchens ab, wäscht mit ammoniakalischer 5%iger Ammoniumchloridlösung, löst dann in verdünnter Salzsäure, saugt die salzsaure Lösung durch das Platinfilter in eine Platinschale von 4—5 *cm* Durchmesser und verdampft darin zur Trockne. Der Rückstand wird mit 3 *ccm* kalt gesättigter Oxalsäure- sowie 2 *ccm* kalt gesättigter Ammoniumoxalatlösung eingedampft, wobei durch die Oxalsäure die flüchtigen Säuren verjagt werden. Man nimmt nunmehr mit 4—5 *ccm* Wasser auf, bedeckt die Schale mit einem Uhrglas und erwärmt 2 Stdn. lang. Nach einigen Stunden Stehens oder besser am folgenden Tag wird die Lösung durch ein Platinfilterstäbchen abgesaugt[1]). Die Schale mit dem Niederschlag und dem Platinfilter wird schwach geglüht, der Rückstand mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure einige Zeit erwärmt, die Lösung durch das Platinfilterstäbchen in einen Platintiegel

[1]) Als Waschflüssigkeit dient eine heiße Mischung gleicher Teile kalt gesättigter Lösungen von Oxalsäure und Ammoniumoxalat, die mit Wasser auf das Dreifache verdünnt wird.

abgesaugt, in diesem auf ½ *ccm* eingedampft und dann mit 4 *ccm* Wasser verdünnt; die seltenen Erden werden nochmals mit kohlensäurefreiem Ammoniak ausgefällt. Bei allen Ammoniakfällungen der seltenen Erden muß nach der Fällung ein kräftiger Ammoniakgeruch feststellbar sein. Die Hydroxyde werden nach ¼ Stde. Erwärmens auf dem Wasserbad mittels eines Platinfilters[1]) abfiltriert und mit 2—3 *ccm* einer warmen, ammoniakalischen, 5%igen Ammoniumnitratlösung in Anteilen zu je ½ *ccm* gewaschen. Der Niederschlag wird in wenig Salpetersäure (1:3) gelöst, die Lösung durch das Platinfilter unter Nachspülen in einen samt Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel übergesaugt und darin fast ganz eingedampft. Nach Verdünnen mit 1 *ccm* Wasser wird mit ½ *ccm* Oxalsäure- und ½ *ccm* Ammoniumoxalat-Lösung (beide Lösungen kalt gesättigt) versetzt und eingedampft. Sobald sich eine blasige Kruste bildet, wird mit 2 *ccm* Wasser verdünnt, der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt und 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach einigen Stunden Stehens (besser erst am folgenden Tag) werden die Oxalate mittels des vorher mitgewogenen Platinfilters abfiltriert und mit der schon angegebenen Waschflüssigkeit gewaschen. Der Tiegel mit dem Filterstäbchen wird auf dem Wasserbad vorgetrocknet und dann im elektrischen Ofen sehr vorsichtig und allmählich auf 1000° erhitzt, bei welcher Temperatur ¼ Stde. lang belassen wird. Die Auswage ergibt die Oxyde der seltenen Erden.

VII. Bestimmung des Gesamtschwefels.

Im Abschnitt V wurde erwähnt, daß nach dem Aufschluß mit Soda und Salpeter die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, das Manganat mittels einiger Tropfen Alkohol reduziert, der unlösliche Rückstand filtriert und mit verdünnter Sodalösung gewaschen wird. In diesem Filtrat wird nunmehr der Gesamtschwefel bestimmt, indem die 100—250 *ccm* betragende Lösung in der Kälte mit Salzsäure schwach angesäuert und dann auf einem Dampfbad[2]) oder besser mit Hilfe einer elektrischen Heizplatte in der Siedehitze mit überschüssiger $BaCl_2$-Lösung versetzt wird. Der Niederschlag wird auf ein kleines Filter abfiltriert und zusammen mit diesem in einem Platintiegel verascht. Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure entfernt etwa verunreinigende Kieselsäure. Der Rückstand wird nun, wie in Abschnitt V bei der Bestimmung des Bariums beschrieben wurde, in konz. Schwefelsäure gelöst und in einem zusammen mit einem Platinfilter gewogenen Mikroplatintiegel durch Abrauchen des größten Teiles der Schwefelsäure und nachfolgendes Verdünnen mit Wasser umgefällt.

[1]) Man kann natürlich das inzwischen mit Wasser gewaschene früher verwendete Platinfilter benutzen. — [2]) Ein gasgeheiztes Wasserbad ist wegen der im Leuchtgas enthaltenen Schwefelverbindungen zu vermeiden.

VIII. Bestimmung des Chlors.

Nach Hillebrand (S. 220 und 221) wird die Mineraleinwage (einige Gramm) mit chlorfreier Soda aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, die Lösung in der Kälte mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor-Ion ohne Abscheidung der Kieselsäure mit Silbernitrat gefällt. Nach Stehen über Nacht wird durch ein (allenfalls doppeltes) kleines Papierfilter filtriert, mit schwach salpetersaurem Wasser gewaschen, getrocknet und der Niederschlag samt dem Filter in einem kleinen Porzellantiegel verascht, ohne daß das Filter dabei entflammt wird. Der Rückstand wird mit 1 Tropfen Salpetersäure abgedampft, hierauf ebenso mit 1 Tropfen Salzsäure. Nun wird der Tiegel mit dem Rückstand schwach geglüht (ohne das Silberchlorid zum Schmelzen zu bringen) und nach Hillebrand weiterbehandelt, indem er gewogen, das Silberchlorid in wenigen Tropfen warmem Ammoniak gelöst und diese Lösung durch ein Filterchen abfiltriert wird, welches dann im gleichen Porzellantiegel verascht wird. Durch Glühen und Wägen erhält man aus der Gewichtsdifferenz die Menge des so herausgelösten Silberchlorids.

Bei Anwendung mikroanalytischer Arbeitsweise löst man zwar das Silberchlorid in Ammoniak, saugt aber die Lösung durch ein Platinfilter[1]) in einen bei 130° gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher über, säuert sie schwach mit Salpetersäure an und fügt noch ein wenig Silbernitratlösung hinzu. Nach Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Ausflocken des Niederschlages läßt man einige Stunden oder über Nacht im Dunkeln absitzen, filtriert dann und wäscht mehrmals mit je ½ *ccm* schwach salpetersaurem Wasser. Trocknen bei 130° und Wägen ergibt die Menge an Silberchlorid.

C. Analysen.

Die hier beschriebenen Methoden wurden im wesentlichen bei der Analyse zweier schottischer Basalte für Prof. A. Holmes angewendet. Die Analysen folgen auf Seite 400.

D. Schlußbetrachtung.

Die beschriebenen Methoden mögen vielleicht manchem Leser als zeitraubend erscheinen. Es soll gewiß nicht bestritten werden, daß das alte Verfahren der Filtration unter Verwendung kleiner Papierfilter und Trichter, das Veraschen des Niederschlages samt dem Filter und das Wägen auf der gewöhnlichen analytischen Waage schneller auszuführen ist. Jeder einsichtige Analytiker wird aber doch wohl zwei Dinge zugeben

[1]) Dieses ist nachher durch Erwärmen und Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure wieder zu reinigen. Allenfalls ist noch ein Pyrosulfataufschluß in einem Platintiegel auszuführen und die Schmelze in Salzsäure zu lösen.

	I. %	II. %	Fundorte
SiO_2	46,94	47,32	I. Horsehay Quarry,
Al_2O_3	16,39	14,51	bei Little Wenlock,
Fe_2O_3	3,33	2,44	Shropshire, England.
FeO	7,34 (7,32; 7,36)	8,51 (8,48; 8,54)	II. Titterstone Quarry,
MgO	5,82	6,93	Clee Hill, Shropshire,
CaO	10,38	8,68	England.
Na_2O	2,76	3,54	
K_2O	1,64	1,51	
H_2O (+)	2,07 (2,05; 2,09)	2,92	
H_2O (—)	0,57	0,57	
CO_2	0,15	0,13	
ZrO_2	0,03	0,03	
TiO_2	2,32	2,20	
P_2O_5	0,25	0,23	
S (Gesamt)	$0,02_5$	$0,03_9$	
Cl	$0,03_4$	$0,01_5$	
Cr_2O_3	$0,00_6$	$0,02_3$	
V_2O_3	0,04	$0,03_5$	
NiO	$0,01_3$	$0,00_9$	
CoO	$0,00_9$	$0,00_7$	
MnO	0,17 $0,17_4$[1]	0,16	
BaO	0,05	$0,03_5$	
SrO	$0,03_3$	$0,03_1$	
CuO	$0,00_6$	$0,00_7$	
ZnO	$0,03_6$	$0,01_9$	
Seltene Erden	$0,02_6$[2]	Spur[2]	
Summe:	100,44	99,90	

müssen: erstens, daß, wenn man schon überhaupt die mühevolle Abtrennung der „Spurenelemente" vornimmt, sich gewiß auch noch die restliche Mühe lohnt, sie in der derzeit exaktest möglichen Weise, d. h. mit Hilfe der ihren Mengenverhältnissen angepaßten mikroanalytischen Arbeitstechnik untereinander zu trennen, bezw. zu bestimmen; zweitens, daß es auch für den Geochemiker nicht befriedigend sein kann, sich mit Relativwerten zu begnügen, also festzustellen, daß etwa — um ein angenommenes Beispiel anzuführen — in australischen Gesteinen mehr

[1]) Gravimetrisch mit colorimetrischer Korrektur für das bei Calcium und Magnesium mitgefällte Mangan. — [2]) Die geglühten Oxyde waren in beiden Fällen weiß, so daß es nicht ganz sicher erscheint, ob wirklich seltene Erden vorlagen.

Strontium anwesend zu sein pflegt als beispielsweise in ungarischen. Es ist schließlich der Zweck geochemischer Forschung, die tatsächlichen Konzentrationen und die Verteilung der Spurenelemente in der Erdrinde zu ermitteln, nicht nur die relativen Konzentrationen durch Vergleich verschiedener Gesteine. Daraus folgt aber auch, daß es die Pflicht des Analytikers von heute ist, völlig sichere Methoden für die Bestimmung der Spurenelemente auszuarbeiten (bezw. die Zuverlässigkeit der vorhandenen Methoden zu erweisen).

Zusammenfassung.

Es wird die Bedeutung der Bestimmung der sogenannten „Spurenelemente" (worunter diejenigen Elemente verstanden sind, die in den Mineralien bis zu einem Gehalt von höchstens 0,1% vorkommen) bei Gesteinsanalysen für die Geochemie erörtert. Um diese Nebenbestandteile mit derselben relativen Genauigkeit wie die Hauptbestandteile bestimmen zu können, ist es erforderlich, sich der Methoden und Hilfsmittel der quantitativen Mikroanalyse zu bedienen. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß der Großteil der bisher üblichen Methoden zur Bestimmung der Spurenelemente nicht an Gemischen bekannter Zusammensetzung nachgeprüft worden ist. Infolgedessen wird es Aufgabe der analytischen Chemiker sein, dies so bald wie möglich nachzuholen, um der Geochemie Daten von wirklich absoluter Genauigkeit liefern zu können, da es nicht genügt, die relativen Prozentgehalte der Spurenelemente in den einzelnen Gesteinen mit Hilfe konventioneller Methoden festzustellen.

Nach einer kurzen Aufzählung der für die mikrogravimetrische Arbeitstechnik notwendigen Behelfe wird an einer Reihe von Beispielen gezeigt, wie diese Technik vorderhand auf die bisher üblichen Methoden angewendet werden kann.

Beiträge zur Mangan-Bestimmung in Silicatgesteinen.

Von

Oskar Hackl.

Chemisches Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt Wien.

[Eingegangen am 23. August 1937.]

Die früher mitgeteilte Arbeitsvorschrift[1]) kann durch den Rat ergänzt werden, beim Oxydieren mit Kaliumpersulfat, sobald die Lösung bereits heiß ist, sicherheitshalber nochmals etwas Kaliumpersulfat ($^1/_4$—$^1/_2$ g) zuzugeben; es wurde nämlich manchmal bemerkt, daß hierbei noch eine Farbverstärkung stattfand, also das Kaliumpersulfat schon vor der vollständigen Manganoxydation zersetzt war.

[1]) Diese Ztschrft. **105**, 89/90 (1936).

Wenn man hingegen viel Persulfat genommen hat, so kann es nach der Titancolorimetrie beim längeren Erhitzen zwecks Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds vorkommen, daß die Titanperoxydfärbung wohl verschwindet, aber die Permanganatfarbe sich wieder bildet. Man erhitzt dann weiter zur Zerstörung des Persulfats, und das Permanganat wird später durch den Schwefelwasserstoff bei der Eisenreduktion gleichfalls reduziert.

Manchmal befinden sich im Kaliumpersulfat kleine Stückchen organischer Verunreinigungen (Kork, Holz oder Paraffin usw.), die entweder ursprünglich oder bei wiederholtem Öffnen hineingefallen sind und etwa vom Verschlußstopfen stammen. Da diese die Permanganatbildung beeinträchtigen können, so ist es sicherheitshalber zu empfehlen, das Kaliumpersulfat nicht fest, sondern gelöst zuzugeben. 1 *g* Kaliumpersulfat löst sich (als mäßig feines Pulver) praktisch in 15 *ccm* Wasser längstens in ½ Stde. bei öfterem Rühren oder Schütteln. Man behandelt also zweckmäßig etwa ½ Stde. vor der Oxydation 1,25 *g* Kaliumpersulfat mit 20 *ccm* Wasser bei Zimmertemperatur, worauf von etwa ungelöster Verunreinigung abgegossen oder filtriert wird. 15 *ccm* der klaren Lösung nimmt man zur Oxydation, der Rest wird zum Nachoxydieren in der Hitze verwendet, wie oben angegeben. Da infolge dieses Flüssigkeitszusatzes ein größeres Volumen entsteht als sonst, so ist entweder die Probelösung vorher im Becherglas entsprechend stärker zu konzentrieren oder aber nachher (vor dem Colorimetrieren) auf 125 *ccm* anstatt auf 100 *ccm* aufzufüllen.

In der Arbeitsvorschrift befindet sich übrigens außer den im Band **105**, auf S. 320 berichtigten Unstimmigkeiten noch ein Druckfehler. Es steht nämlich auf S. 89, daß die Silbersulfatlösung „5 bezw. 2%ig" ist. Das muß natürlich richtig 5 bezw. 2‰ig heißen, da sich Silbersulfat in Wasser nur zu 0,5% löst.

Hinsichtlich der Methoden[1]) ist nachzutragen, daß ein seither von K. Schoklitsch[2]) veröffentlichter Gang zur Mikroanalyse von Silicaten den Fehler enthält, daß er das Mangan in der Oxinfällung des Magnesiums bestimmt, ohne zu bedenken, daß ein Teil davon schon bei der vorausgehenden Calciumoxalatfällung mitgerissen wird.

Zu ergänzen wäre ferner noch bezüglich der Fällung der Sesquioxyde durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, daß in einer Vorschrift von M. Dittrich[3]) die Reihenfolge Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak gefunden wurde (Anleitung, S. 9), während bei der Wiederfällung (S. 10/11) die umgekehrte normale Reihenfolge Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd angegeben wird. Da bekanntlich das Titan in

[1]) O. Hackl, Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt Wien **86**, 65 (1936). — [2]) Mikrochemie **20**, 247 (1936). — [3]) Anleitung zur Gesteinsanalyse (1905).

saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd in das gelbe Peroxyd umgewandelt wird, welches durch Ammoniak nicht fällbar ist, so wurde anfangs die Richtigkeit dieser Vorschrift bezweifelt. Versuche, welche ich darüber ausführte, ergaben, daß, als 2 *mg* TiO_2 als Sulfat in $^1/_4$ *l* salzsaurem Wasser [10 *ccm* Salzsäure (1:1)] durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wurden, diese Färbung in der Hitze ziemlich beständig blieb. Als die Lösung ammoniakalisch gemacht wurde, trat wohl Entfärbung ein, aber keine Fällung. Nach 24 Stdn. langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war Trübung eingetreten und erst nach weiteren 24 Stdn. bei Zimmertemperatur eine kleinflockige Ausscheidung.

Überraschenderweise ist aber bei Gegenwart von Ferri-Eisen (das ja in der Gesteinsanalyse hier normalerweise stets vorhanden ist) das Titan — auch wenn es vorher durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung oxydiert wurde — trotzdem durch Ammoniak in der Hitze sofort quantitativ fällbar. Damit ist Dittrichs Angabe gerechtfertigt. Es ist das jedoch ein so unerwartetes und auch wenig bekanntes Verhalten, daß H. Hueber[1]) Titan und Eisen in Gesteinen durch Colorimetrie des Titans bestimmt, hierauf zur Zerstörung des Peroxyds kocht und dann erst mit Ammoniak fällt usw.

Diesbezüglich gibt es übrigens eine Reihe sehr merkwürdiger Angaben: Nach Percy H. Walker[2]) wird auch bei Gegenwart von Eisen aus dem mit viel überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzten Gemisch durch Ammoniak in der Kälte kein Titan gefällt, weshalb Walker sogar eine Trennung darauf gründet. Und nach A. Classen[3]) wird durch Kalilauge bei großem Wasserstoffsuperoxydüberschuß das Titan in Gegenwart von Eisen nicht gefällt, sondern läßt sich dadurch von diesem trennen. Aber bei Anwendung von Ammoniak wird nach Classen bei solcher Trennung nur ein Teil des Titans erhalten, wahrscheinlich infolge rascherer Abscheidung desselben. Sehr eigentümlich und wichtig ist auch, daß nach Classen das Aluminium in Gegenwart von durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiertem Titan nicht mehr vollständig durch Ammoniak ausfällt und durch Ammoniumcarbonat gar nicht. Das würde also — vorausgesetzt, daß es sich dabei nicht bloß um eine Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds in einem zu großen Ammoniaküberschuß handelt — eine Oxydation des Titans vor der Ammoniakfällung in der Gesteinsanalyse direkt verbieten, und zur Reihenfolge 1. Ammoniak, 2. Wasserstoffsuperoxyd drängen, da Aluminiumreste im Filtrat wohl wiedergewonnen werden können, bei größerer Menge aber leicht Erdalkalien mitreißen könnten und deshalb doppelte Fällung auch dieser Reste erforderlich würde.

So lange die früher beschriebene einfache Art der Eisenreduktion in diesem Zusammenhang noch nicht erprobt war, wurde vermutet, daß bei der Reihenfolge 1. Mn, 2. Ti, 3. Fe nach der Titanbestimmung

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 222 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **20**, 513 (1898); vergl. diese Ztschrft. **65**, 370 (1924/25). L. L. de Koninck-C. Meinecke, Lehrb. d. Mineralanalyse, I, 581 (1899); A. Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung u. Trennung d. chem. Elemente IV. 511/12 (1916). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 370 (1888); vergl. diese Ztschrft. **51**, 502 (1912).

die wegen der folgenden Eisentitration notwendige Zerstörung der Titanperoxydfärbung am besten mit schwefliger Säure durchführbar wäre; denn Versuche mit dem in der Gesteinsanalyse sonst üblichen Schwefelwasserstoff hatten hierbei anfänglich schlechte Erfolge gegeben (siehe später). Es zeigte sich, daß eine mit Wasserstoffsuperoxyd oxydierte schwefelsäure Titansulfatlösung durch Zugabe von Natriumsulfit schon in der Kälte langsam bis zu völliger Farblosigkeit reduziert wird, in der Wärme viel rascher. Bei Anwesenheit von Ferrieisen wird das durch Wasserstoffsuperoxyd oxydierte Titan durch Natriumsulfit auch in der Kälte reduziert, sogar noch bevor die Ferrifärbung völlig verschwunden ist; besonders deutlich ist dies bei größeren Titan- und kleinen Ferrimengen zu beobachten. Diese Reduktion ist also durchführbar und hat gleich der mit Schwefelwasserstoff das Gute, daß das Titan nur bis zur vierwertigen Stufe reduziert wird, also nicht mit dem Eisen mittitriert wird[1]). Nach der Reduktion erhitzt man, gegebenenfalls auf dem Wasserbad, um die größte Menge Schwefeldioxyd zu vertreiben. Ein Schwefeldioxydrest schadet nicht, weil vor der Eisenbestimmung ohnedies zur Fällung des Platins Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, der dann durch Kohlensäure wieder ausgetrieben wird.

Die Reduktion des Titanperoxyds ist auch durch Schwefelwasserstoff nach Zerstörung des Wasserstoffsuperoxydüberschusses durch längeres Erhitzen durchführbar, was sich vereinigen läßt mit der Ausfällung des Platins und der Reduktion des Eisens zwecks Titration. Die Titanperoxydfärbung läßt sich übrigens auch entfernen durch Eindampfen auf dem Wasserbad und Erhitzen auf der Asbestplatte. Anfängliche Versuche zeigten, daß eine 5% freie Schwefelsäure enthaltende Titansulfatlösung, die mit Wasserstoffsuperoxyd in geringem Überschuß oxydiert

[1]) Hier wäre zu erwähnen, daß die „Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse" von J. Jakob (1928) unter anderem den Fehler enthält, das Eisen mit Zink reduzieren zu lassen (S. 14/15), wobei Titan mitreduziert wird, aber nur teilweise, bezw. sich ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen rasch an der Luft während der Titration teilweise oxydiert, weshalb die von Jakob vorgeschlagene Subtraktion des Gesamt-TiO_2 auch fehlerhaft ist. Auf S. 22, Anm. 2), schreibt Jakob im Gegensatz zu seinem früheren Vorschlag: „Das Eisen darf auf keinen Fall irgendwie (!) reduziert und hernach mit Permanganat titriert werden. Durch die Reduktion wird auch Titan großenteils reduziert, wodurch dann der Verbrauch an Permanganatlösung zu groß wird und deshalb für Eisen ein zu hoher Wert resultiert." Jakob steht mit dem ersten dieser beiden Sätze auch im Gegensatz zu sämtlichen analytischen Fachleuten. Das „Gesteinsanalytische Praktikum" von E. Dittler gibt irrigerweise an (S. 24, Anmerkung): „Schwefelwasserstoff hat im Gegensatz zur schwefligen Säure den Vorteil, daß vierwertiges Titan nicht mitreduziert wird ...."; während bekanntlich die schweflige Säure sich in dieser Beziehung ebenso verhält wie der Schwefelwasserstoff. Es sollte wohl richtig heißen „im Gegensatz zum Zink".

worden war, durch Schwefelwasserstoff in der Kälte auch nach 2stündigem Einleiten nicht entfärbt wurde. Bei weiterem Einleiten erfolgte allmählich starke Trübung, aber auch nach 2stündigem Einleiten in Siedehitze war die Färbung noch nicht verschwunden, sondern erst in der dritten Stunde. Die Vermutung, daß möglicherweise bei Gegenwart von Ferri-Eisen die Reduktion des Titanperoxyds durch Schwefelwasserstoff viel rascher eintritt, hat sich bestätigt:

Eine schwefelsaure Titansulfatlösung wurde mit geringem Wasserstoffsuperoxydüberschuß oxydiert und mit schwefelsaurer Ferrisulfatlösung versetzt; dann wurde Schwefelwasserstoff in der Kälte eingeleitet. Schon nach $^1/_4$ Stde. war eine starke weiße Schwefelabscheidung eingetreten und die Farbe — soweit sich dies bei der Trübung beurteilen ließ — verschwunden; nach Filtration durch ein dichtes Blaubandfilter zeigte sich völlige Entfärbung. Bei Gegenwart von Ferri-Eisen, mit der in der Silicatgesteinsanalyse praktisch stets zu rechnen ist, wird also die Titanperoxydfärbung auch durch Schwefelwasserstoff sogar in der Kälte rasch und vollständig reduziert.

Ein gleicher Versuch mit geringem Wasserstoffsuperoxydüberschuß, jedoch mit schwefelsaurer Ferrosulfatlösung anstatt Ferrisulfatlösung und ohne Schwefelwasserstoff, ergab, daß auch durch Ferrosulfat in der Kälte rasch vollständige Entfärbung eintritt.

Es ist also vorteilhaft, Schwefelwasserstoff anzuwenden als gemeinsames Fällungs- (für Platin und Silber) und Reduktionsmittel (für die Titanfärbung und das Ferri-Eisen) und damit ist die Reihenfolge 1. Mangan, 2. Titan und 3. Eisen ausgezeichnet durchführbar.

Bei der Reihenfolge Titan, Mangan, Eisen verschwindet wohl die Permanganatfarbe nach der Manganbestimmung auch sehr rasch durch den Schwefelwasserstoff, aber die Titanperoxydfärbung nach der Titanbestimmung ist nicht so schnell zu beseitigen und erfordert meistens ein Konzentrieren.

Bei größerem Titan- und kleinerem Eisengehalt kann zuerst Eisen und dann Titan bestimmt werden, ohne daß dazwischen konzentriert werden muß; Mangan wäre auch dann zuerst zu bestimmen. Der geringe Permanganatüberschuß von der Eisentitration stört auch hier bei der colorimetrischen Titanbestimmung nicht, weil er durch den Wasserstoffsuperoxydzusatz momentan verschwindet.

Wenn in sehr seltenen Ausnahmefällen so viel Mangan vorhanden sein sollte, daß die Colorimetrie auch nach starker Verdünnung nicht mehr gut anwendbar wäre, so wird die Bestimmung des gebildeten Permanganats durch Titrieren vorzuziehen sein, und zwar mit einer Titersubstanz, welche für die Fortführung der Analyse entweder unschädlich ist (z. B. Wasserstoffsuperoxyd) oder möglichst einfach wieder entfernt werden

kann (z. B. arsenige Säure). Darüber wären aber wohl noch nähere Versuche auszuführen.

Mit entsprechenden Anpassungen bezw. Abänderungen wird sich meine Methode auch für die Analyse mancher Carbonate und Erze (z. B. Bauxit) eignen.

Zur Analyse aschenreicher Brennstoffe (1) *).

Von

Dipl.-Chem. **E. v. Pezold**, Zintenhof (Estland).

[Eingegangen am 5. Juli 1937.]

Mit der Heranziehung aschenreicher Brennstoffe, wie aschenreicher Braun- und Steinkohlen, Ölschiefer oder ölhaltiger Sande, in den Bereich industriell verwertbarer Rohstoffe gewinnt auch ihre Analyse, insbesondere die Aschenbestimmung, an Bedeutung. Bisher sind hauptsächlich zwei Methoden zur Bestimmung der Mineralsubstanz angewendet worden: 1. das Glühen und 2. die Extraktion mittels verdünnter Säure mit nachfolgendem Glühen des Extraktionsrückstandes (2). Diese Verfahren sind mehrfach Gegenstand vergleichender Untersuchungen (3) und Diskussionen (4) gewesen, wobei anscheinend jedes von ihnen sein Anwendungsgebiet hat behaupten können. Leider hat es bei der Beurteilung der Extraktionsmethode, speziell in ihrer Anwendung auf Ölschiefer, an fehlerhaften Anschauungen nicht gefehlt, weshalb eine richtige Würdigung dieser Methode am Platz sein dürfte.

Da über die in Frage stehenden Verfahren in dieser Zeitschrift noch nicht berichtet worden ist, gebe ich, um den Lesern den Überblick zu erleichtern, zunächst kurz die Arbeitsvorschriften für beide Methoden an:

1. Gewöhnliche Glühmethode: Etwa 1 *g* Substanz wird vorzugsweise im Platintiegel oder Platinveraschungsschälchen unter Anwendung eines Muffelofens vorsichtig verascht; etwa vorhandene Kohlensäure wird volumetrisch (z. B. nach Baur-Kramer) oder gewichtsanalytisch (z. B. nach R. Finkener) gesondert bestimmt; die Summe aus Asche und Kohlensäure ergibt dann den Gehalt an Mineralsubstanz bei gegebener Feuchtigkeit.

2. Extraktionsmethode: Etwa 1 *g* bei 100° C getrocknete Substanz wird im Becherglas mit 10%iger Salzsäure übergossen. Der Rückstand wird auf ein bei 100° C getrocknetes und gewogenes Filter abfiltriert und bei derselben Temperatur bis zur Gewichtskonstanz (etwa 2 Stdn.) getrocknet, im Exsiccator abgekühlt und gewogen. Die Differenz

*) Die in Klammern befindlichen Zahlen beziehen sich auf die Literaturzitate am Ende der Abhandlung, S. 411.

im Gewicht des Filters ergibt die Menge der organischen Substanz und der salzsäureunlöslichen mineralischen Verbindungen. Der so erhaltene Filterrückstand wird sodann in üblicher Weise verascht und nach Abkühlung gewogen. Die Gewichtsdifferenz vor und nach dem Veraschen ergibt den Gehalt an organischer Substanz, durch Subtraktion derselben von 100 erhält man die Mineralsubstanz.

Nun behauptet K. Luts in seinem Buch (3), S. 301, daß nach der alten Glühmethode nur in Ausnahmefällen, d. h. bei auftretender Verschlackung der Asche, für die Mineralsubstanz des estländischen Ölschiefers mehr als 100% gefunden werden, während bei normaler, pulverförmiger Asche die Werte unter 100% liegen; er bemerkt weiter, daß es unwahrscheinlich sei, in der schwarzen Schlacke die Anwesenheit von Kohle vorauszusetzen. Es ist unverständlich, warum eine Schlacke nicht auch unverbrannten Kohlenstoff enthalten kann, da dieser während der Schlackenbildung von einer leichtschmelzenden Schlacke eingeschlossen werden kann, bevor er verbrannt ist, weshalb der Sauerstoff später keinen Zutritt mehr hat. Außerdem läßt sich Kohlenstoff unter Umständen bekanntlich sehr schwer verbrennen, worauf z. B. auch die Herstellung sogenannter Kohlenstoffsteine beruht, die bei einer Temperatur von etwa 1410° C (Segerkegel 14) gebrannt werden. Abgesehen davon haben nicht die schwarzen, schlackenartigen, beim Glühen entstandenen Gebilde mich veranlaßt, zu behaupten, daß die anscheinend Kohlenstoff enthaltenden Aschen bei der Analyse auf ihren Gehalt an organischer Substanz negative Resultate ergeben, sondern das Aussehen der Aschen im eingelieferten Zustande. Die in einigen Fällen beobachtete Schwarzfärbung des Glührückstandes kann somit gar nicht, wie es Luts tut, mit dieser meiner Beobachtung in Zusammenhang gebracht werden.

Ferner schließt Luts aus den im estländischen staatlichen Brennschieferwerk ausgeführten Analysen, daß die Resultate der gewöhnlichen Aschenbestimmungsmethode nur im Fall von zusammengeschmolzenen Schlacken stark von der Wirklichkeit abweichen. Dieses dürfte tatsächlich aber wohl nicht der Fall sein, da die angeführten, 100% übersteigenden Zahlen nur Beispiele für die Fälle sind, in denen die alte Glühmethode der Wirklichkeit ganz augenscheinlich widersprechende Werte liefert. Es wird aber sicherlich auch eine Menge Fälle geben, in denen die erhaltenen Werte unter 100% liegen, wo man jedoch in Ermangelung einer absolut richtigen Methode zur Bestimmung der Mineralsubstanz die Fehlerhaftigkeit der alten Methode nicht nachweisen kann. Die nach der Extraktionsmethode in den entsprechenden Beispielen gefundenen Abweichungen von 0,7, 1,5 und 1,4% dürften nicht auf Kohlenstoff, sondern vielmehr auf beim Glühen entwichenes Hydratwasser zurückzuführen sein. Die Tatsache, daß bei lehmreichen Proben (z. B. Dictyonemaschiefer) und bei der Analyse des mineralischen Teils von

Kukersit, der beim Anreichern der organischen Komponente mit schweren Flüssigkeiten als Rückstand zurückbleibt, nach der alten Glühmethode geringere Aschengehalte erhalten werden als nach der Salzsäure-Extraktionsmethode, spricht nur für die letztere, da durch sie das Hydratwasser anscheinend besser erfaßt wird.

Einer Verstopfung der Filter beim Filtrieren des nach der Salzsäure-Extraktionsmethode erhaltenen Rückstandes, wie es Luts behauptet, kann ich mich nicht entsinnen. Was die Dauer der Analyse anbelangt, so liegen in dieser Hinsicht für beide Aschenbestimmungsmethoden keine vergleichenden Messungen vor, so daß man nicht ohne weiteres sagen kann, daß die Extraktionsmethode, besonders bei gleichzeitiger Ausführung mehrerer Analysen, so sehr viel mehr Zeit beanspruche als die alte Glühmethode. Eine vielleicht etwas längere Dauer des Extrakttionsverfahrens müßte aber im Hinblick auf seine größere Genauigkeit gern in Kauf genommen werden.

Zum Schluß seiner Betrachtungen empfiehlt Luts, bei genauen Analysen und in Fällen, wo Schlacke vorliegt, parallele Bestimmungen nach den beiden in Frage stehenden Methoden auszuführen und das arithmetische Mittel aus diesen als richtigen Wert anzunehmen. Das ist ein Kompromißvorschlag, dem sich leider auch die Brennschieferchemiker-Konferenzen angeschlossen haben (4), der keine sachgemäße Lösung der Frage herbeiführt und zu verwerfen ist, da die alte Methode gerade in diesen Fällen erwiesenermaßen (3) falsche Werte liefert, gegen die Extraktionsmethode aber keinerlei schwerwiegende Einwände gemacht werden können.

Um eine Antwort auf die Frage zu erhalten, welche von den beiden Methoden nun die richtigere ist, benutzt Luts (3) den 8900 cal. betragenden Brennwert der reinen organischen Substanz des Kukersits (auch Kerogen genannt) als Kriterium. Seiner Ansicht nach ist diejenige Methode die richtigere, deren Resultate beim Umrechnen unter Zuhilfenahme der von ihm aufgestellten Formel Werte ermitteln lassen, die am nächsten an die Zahl 8900 heranreichen. Aus prinzipiellen Gründen, die ich an anderer Stelle (5) auseinandergesetzt habe, lehne ich, so lange nicht das Gegenteil erwiesen ist, die von Luts vorgeschlagene und in die Praxis eingeführte Anwendung der Verbrennungswärme des Kerogens als Kriterium für die Richtigkeit sowohl der beiden betrachteten Methoden als auch der Aschenbestimmung im allgemeinen ab. Es sei hier nur wiederholt, daß es vom theoretischen Standpunkt aus absolut unhaltbar ist, die Verbrennungswärme des Kerogens ohne jegliche Korrekturen auf den sehr aschenreichen Kukersit, dessen Mineralsubstanz beim Verbrennen unter Umständen eine nicht zu vernachlässigende Wärmetönung ergibt, umzurechnen.

Leider ist es verabsäumt worden, mich zur Teilnahme an den Konferenzen der Brennschieferchemiker im Dezember 1934 und im April 1935 aufzufordern, was doch natürlich gewesen wäre, da unter anderem auch meine Aschenbestimmungsmethode zur Diskussion stand. Ich hätte dann trotz aller gegen diese Methode gerichteten Tendenzen den Vorschlag gemacht, als genaueste zur Zeit bekannte und in allen Fällen (auch bei asphaltiertem Schiefer, Schwelrückständen und Abbränden) anwendbare Vorschrift zur Bestimmung der Mineralsubstanz in Brennschiefer die Salzsäure-Extraktionsmethode, besonders für Schiedsanalysen, anzuerkennen. Zur Erhöhung ihrer Genauigkeit wäre eine Korrektur für Hydratwasser von +0,9% für Schiefer mit 50% Mineralsubstanz zu machen. Bei anderen Aschengehalten wäre die Korrektur entsprechend zu erhöhen oder zu vermindern. Die Höhe dieser Korrektur ist in einer anderen Arbeit von mir (6), deren diesbezüglicher Teil auch Luts bekannt sein dürfte, begründet worden und stimmt bei Annahme eines durchschnittlich etwa 10% betragenden Tongehaltes im Schiefer mit dem Befund von 0,82% der Estnischen Steinöl A.G. (4) gut überein.

Bei pyrithaltigem Brennschiefer findet nach der alten Glühmethode die Reaktion:

$$\underset{240\,g}{2\,FeS_2} + 15\,O + 4\,CaCO_3 = \underset{160\,g}{Fe_2O_3} + \underbrace{4\,CaSO_4}_{4\,.\,SO_3\,=\,320\,g} + 4\,CO_2$$

statt, die einen theoretischen Gewichtszuwachs von 100%, bezogen auf den jeweiligen Pyritgehalt, liefert. Es ist nicht richtig, daß K. Luts und K. Ivask (4) in diesem Fall nur 10% in Rechnung stellen, ist doch der Kalkgehalt sowohl vor als auch nach dem Glühen derselbe, während die Kohlensäure in keiner Beziehung zur Gewichtsvermehrung der Asche steht und im Brennschiefer gesondert bestimmt wird. Daß hierbei 103,7 und 110,03% als nahezu dieselben Größen angesehen werden, ist mehr als merkwürdig, handelt es sich doch hier im ganzen um einige Prozent sowie um Aufstellung und Einführung einer genauen, allgemein gebräuchlichen analytischen Methode. Ebenso merkwürdig ist es, daß von den Vertretern der Estnischen Steinöl A.G. das bei 200° C flüchtige Ammoniumnitrat als Zusatzstoff zur Vermeidung eines Schwefeldioxydverlustes empfohlen wird, da bereits vor Beginn der Pyritabröstung das zugesetzte Ammoniumnitrat oder die durch Umsetzung mit den Carbonaten des Schiefers entstandenen Erdalkalinitrate zersetzt sein dürften. Die hierbei dennoch beobachtete Gewichtszunahme könnte vielleicht mit etwaigen im Ammoniumnitrat enthaltenen Verunreinigungen in Zusammenhang stehen. Jedenfalls entsprechen die für 3 und 6% Pyritgehalt festgestellten Gewichtszunahmen von 0,85 und 2,5% (4) keineswegs den theoretisch erforderlichen, so daß auch in diesem Fall ein Verlust an Schwefeldioxyd stattgefunden haben muß; somit kann von einer sicheren Arbeitsweise keine Rede sein.

Die Salzsäure-Extraktionsmethode würde bei pyrithaltigem Schiefer nach der Gleichung:

$$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$$
$$240\,g \qquad\qquad 160\,g$$

eine Gewichtsabnahme von $^1/_3$ des Pyritgehaltes ergeben. Mithin dürfte sie in dieser Hinsicht 3mal genauer sein als die alte Glühmethode. Sollte ein derartiger Fall vorliegen, was entweder mittels eines Magneten bezw. einer Lupe oder doch sicherlich mit Hilfe eines Mikroskops bezw. beim Lösen in Salzsäure festgestellt werden könnte, so wäre eine geringe Abänderung der Salzsäure-Extraktionsmethode erforderlich. Man könnte nämlich den anwesenden Pyrit von dem in der Salzsäure unlöslichen Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff (D 1,594; Siedep. 77° C), zweckmäßigerweise in einem Scheidetrichter nach Gilson (Rohr mit Kugel), trennen, durch ein gewogenes Filter abfiltrieren, trocknen und wägen. Hier ist von wesentlicher Bedeutung, daß die Trennung nach der Auflösung in 10%iger Salzsäure und nicht etwa zu Beginn der Analyse vorgenommen wird und daß der Schiefer kleinkörnig vermahlen ist. Von zu Pulver zerriebenem Schiefer, dessen spezifisches Gewicht etwa 1,34 bis 1,66 beträgt, läßt sich der Pyrit (spezifisches Gewicht 4,9 bis 5,2) nicht gut trennen. So wurden aus einem künstlichen Gemisch von pulverförmigem Pyrit und mit Salzsäure behandeltem Schiefer beispielsweise nur $^2/_3$ des ersteren abgetrennt, während der Rest zusammen mit dem von Kalkstein (spezifisches Gewicht etwa 2,7) befreiten Rückstand an der Oberfläche des Tetrachlorkohlenstoffs schwamm. Diese Methode der Trennung des Pyrits sei bis auf weiteres den hieran interessierten Fachgenossen zwecks Nachprüfung anempfohlen. Der vom Pyrit befreite Extraktionsrückstand wird in bekannter Weise weiter analysiert, während die gefundene Pyritmenge zu der Mineralsubstanz zu addieren ist.

Es liegt somit gar keine Notwendigkeit vor, wie es die Konferenz der Brennschieferchemiker beschlossen hat, zu einer allgemein anzuwendenden Konventionsmethode Zuflucht zu nehmen, die wegen ihrer Ungenauigkeit nicht einmal für pyrithaltigen Schiefer als gerechtfertigt erscheinen dürfte, wo doch eine direkte, durch nichts zu beanstandende, logisch besser begründete und mit einfachen Mitteln durchführbare Methode, wie es die Salzsäure-Extraktionsmethode ist, zur Verfügung steht. Ihre längere Ausführungsdauer dürfte im Hinblick auf ihre größere Genauigkeit die Analytiker nicht zurückschrecken, und es wäre doch an der Zeit, daß die Fachgenossen, besonders aber die scheinbar durch fehlerhafte Berechnungen irregeleiteten Teilnehmer an der Brennschieferchemiker-Konferenz, der bereits vor 12 Jahren bekannt gewordenen Salzsäure-Extraktionsmethode mehr Aufmerksamkeit schenken, als es offenbar bisher der Fall gewesen ist (7).

Literatur.

1. Eine Entgegnung an K. Luts und die Teilnehmer an den Konferenzen der Brennschieferchemiker in Estland 1934/35.
2. A. Sander, Fortschrittsberichte der Chem. Ztg. **4**, 45 (1930).
3. E. v. Pezold, Brennstoff-Chemie **6**, 381 (1925); K. Luts, Der estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse, S. 291 (1934).
4. K. Luts, Tehnika Ajakiri (estn.) **11**, 234 (1935).
5. Brennstoff-Chemie **9**, 178 (1937).
6. Bisher nicht veröffentlichte Arbeit: „Über Gewinnung und Untersuchung von festen bituminösen Produkten aus estländischem Ölschiefer"; vergl. auch Rasch, Chem. Ztg. **64**, 99 (1937).
7. A. Puksov, Tehnika Ajakiri (estn.) **9**, 126 (1933).

Die Methoden der Zinnbestimmung im Weißblech.

Eine vergleichende Untersuchung.

Von

M. Straumanis.

(Unter Mitarbeit von N. Švarcbachs.)

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands, Riga.

[Eingegangen am 14. August 1937.]

Einleitung.

Im Schrifttum ist eine ganze Reihe von Methoden zu finden, die sich mit der Bestimmung des Zinns von verzinnten Eisenblechen befaßt. Diese Methoden unterscheiden sich voneinander in der Art der Ausführung wie auch durch die sich ergebenden Resultate. Daß die nach verschiedenen Methoden durchgeführten Analysen nicht immer übereinstimmen, ist ja verständlich, denn es kommen hier hauptsächlich technische Methoden in Betracht, die schnell ausführbar und doch auch genügend genau sein müssen. Die Forderung der Schnelligkeit steht aber oft im Gegensatz zur Genauigkeit.

Die Methoden der Bestimmung des Zinns im Weißblech lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

Zur ersten gehören diejenigen, nach denen vom vorher gewogenen Blech das Zinn auf irgend eine Weise abgelöst und dann entweder gewichtsanalytisch (vergl. die Methoden von H. Mastbaum und von H. Angenot) oder maßanalytisch (nach Lunge-Berl, K. Heuberger) bestimmt wird.

Zur zweiten gehören die Methoden, die die Menge des Zinns nach dem Unterschied im Gewicht des unbehandelten und dem des nachträglich von seiner Zinnschicht befreiten Weißblechs feststellen (die Verfahren

nach W. A. Masel, Detlefsen und Meyer, S. G. Clarke, Kohman und Sanborn, A. W. Hothersall und W. N. Bradshaw).

In der vorliegenden Arbeit sollen nun die eben erwähnten Methoden miteinander verglichen und auf ihre Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung geprüft werden.

Experimentelle Untersuchungen.

1. Vorbereitung der Proben und deren Analyse.

Zur Durchführung der Untersuchung wurde verzinntes, 0,24 *mm* dickes Blech einer Sorte der Tafelgröße 71 × 51 *cm* gewählt. Da an den Rändern die Zinnschicht ungleichmäßiger ist, so wurde von allen Tafeln ein Rand von 5 *cm* abgeschnitten und der Rest in 1 × 1 *cm*-Plättchen zerschnitten. Hierzu wurden acht Tafeln mit einem Gewicht von 4,2 *kg* verbraucht. Daraus ließ sich nach den üblichen Verfahren eine mittlere Probe von 600 *g* herstellen.

Da für die Methoden der zweiten Gruppe größere Bleche nötig waren, so wurden weitere acht Tafeln in 10 × 10 *cm*-Stücke zerschnitten und davon wieder 600 *g* für die Analysen gewählt. Das Material wurde dann zur Entfettung mit Benzin, Tetrachlorkohlenstoff und zuletzt mit Äther gewaschen und getrocknet. 1 *qm* des so behandelten Bleches wog im Mittel 1892,55 *g*.

Für die Gewichtsanalyse wurden etwa 40 *g* des feiner geschnittenen Bleches abgewogen und dann zum Ablösen der Zinnschicht in konz. Salzsäure gebracht. Nach einiger Zeit wurde die Säure zur Hälfte verdünnt und so lange gelinde erwärmt, bis vollständige Auflösung des Bleches eintrat. Das Analysieren erfolgte nach den üblichen gravimetrischen Methoden[1]). Die Resultate sind in der Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.
Antimon- und Zinngehalt des Weißbleches.

Einwage	Sb gefunden		Sn gefunden		
g	*g*	%	*g*	%	*g/qm*
40,0984	0,0355	0,088	0,9102	2,27	42,95
40,1270	0,0297	0,074	0,8989	2,24	42,40
40,1000	0,0284	0,071	0,9022	2,25	42,58
	Mittelwert	0,078		2,25	42,64

Da jetzt der Zinngehalt des Bleches bekannt war, so konnten die Zahlen zur Prüfung der Genauigkeit der Schnellmethoden dienen.

[1]) F. P. Treadwell und W. T. Hall, Analytical Chemistry, II, Quantitative Analysis (1935).

2. Die Methode von H. Mastbaum[1]).

Das Zinn wird vom Blech mit 8—10%iger Salzsäure so abgeätzt (indem man die Späne 3—4mal mit frischer Säure übergießt und etwa 5 min einwirken läßt), daß möglichst wenig Eisen in Lösung geht. Weiter wird das Zinn als Stannisulfid abgeschieden und als Stannioxyd bestimmt. In der Tab. II sind die erhaltenen Zahlen zu finden.

Tabelle II.

Der Zinngehalt des Weißbleches, bestimmt nach der Methode von Mastbaum.

Einwage	Aufgelöstes Metall	Zeit der Auflösung	Sn gefunden		
g	%	min	*g*	%	*g/qm*
20,0503	8,07	3×5	0,4395	2,19	41,49
20,0240	8,88	3×5	0,4372	2,18	41,32
20,0948	6,03	2×5	0,4306	2,14	40,55
			Mittelwert	2,17	41,12

Die Tabelle zeigt, daß ein zu geringer Zinngehalt erhalten wird. Es ist das auch verständlich, denn die Säure greift das Blech nicht so tief an, daß auch die Zinn-Eisen-Zwischenschicht abgetragen wird. Deshalb wurde versucht, die Zeit der Abätzung auf 3×10 min zu verlängern. Es gingen hierbei 16% Metall in Lösung, wobei die Flüssigkeit natürlich viel Eisen enthielt. Wird aber jetzt das Zinn vom Eisen (nach der Vorschrift Mastbaums) abgetrennt, so wird ein noch geringerer Zinngehalt gefunden, nämlich der Wert 1,75%. Die Erklärung dafür ist einfach: die großen Mengen Ferrosulfid okkludieren oder absorbieren teilweise das Zinnsulfid so stark, daß es mit Polysulfid nicht mehr vollständig abgetrennt werden kann. Die Methode Mastbaums gibt deshalb immer einen zu niedrigen Zinngehalt an. Die Analyse dauert etwa 5—6 Stdn.

3. Die Methode von H. Angenot[2]).

Die groben Schnittstücke werden mit Natriumperoxyd zusammengeschmolzen. Das gebildete Stannat wird in Wasser aufgelöst, die Zinnsäure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und als Stannioxyd bestimmt. Die nach dieser Methode gewonnenen Zahlen werden in der Tab. III (S. 414) mitgeteilt.

Die Zahlen zeigen, daß der nach diesem Verfahren bestimmte Zinngehalt von 2,28% dem tatsächlichen (2,25%) schon sehr nahe kommt. Doch wurden hierbei manche Umstände beobachtet, die die Ausführung

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **11**, 329 (1897); vergl. diese Ztschrft. **46**, 736 (1907). [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **17**, 521 (1904); vergl. diese Ztschrft. **46**, 737 (1907).

der Analyse sehr unbequem machen: die im Eisentiegel erkaltete Schmelze löst sich nämlich in Wasser sehr schwer, besonders wenn etwas stärker erhitzt worden ist, was sich wegen der plötzlichen Wärmeentwicklung während der Reaktion nicht vermeiden läßt. Die Auflösung des Stannates dauerte in manchen Fällen 12 Stdn. (statt einiger Stunden nach Angenot). Die erhaltene Lösung ist dabei grünlich, und zwar wahrscheinlich infolge eines Ferritgehalts[1]). Das Eisen wird dabei vom Zinndioxydhydrat ($SnO_2 \cdot x\, H_2O$) adsorbiert, so daß das ausgeglühte Stannioxyd grünlich erscheint. Sein Gewicht fällt deshalb auch etwas zu hoch aus.

Tabelle III.

Der Zinngehalt des Weißbleches, bestimmt nach der Methode von Angenot.

Einwage	Sn gefunden		
g	*g*	%	*g/qm*
3,8681	0,08664	2,24	42,39
3,8022	0,08954	2,36	44,60
3,7692	0,08664	2,30	43,50
3,7950	0,08861	2,34	44,19
3,8176	0,08507	2,23	42,17
3,7139	0,08152	2,20	41,54
	Mittelwert	2,28	43,07

4. Die Methode nach Berl-Lunge[2]).

Das Zinn wird mit konz. Salzsäure vom Blech abgelöst und mit eingestellter, etwa 0,167 n-Ferrichloridlösung in Gegenwart von Victors Jodindikator titriert. Beim Arbeiten nach dieser Methode wurden die in Tab. IV mitgeteilten Resultate erzielt.

Tabelle IV.

Der Zinngehalt des Weißbleches, bestimmt nach Berl-Lunge.

Einwage	Sn gefunden		
g	*g*	%	*g/qm*
50,0493*	1,1367	2,27	42,98
50,0297	1,1257	2,25	42,58
49,9944	1,1150	2,23	42,21
	Mittelwert:	2,25	42,59

* Die Metall-Lösung wurde in einen 500 *ccm*-Meßkolben gespült, davon wurden zum Titrieren 3mal 50 *ccm* genommen.

[1]) R. Scholder, Angew. Chem. **49**, 255 (1936). — [2]) Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II_2, S. 1611 (1932).

Wie ersichtlich, stimmt der Zinngehalt mit dem der gravimetrischen Analyse (siehe S. 412) überein. Die Methode ist gut, die Endpunkte sind scharf (besonders mit dem Victorschen Indikator). Das Titrieren dauert bei zwei Parallelversuchen etwa 40—60 min. Das Abätzen des Zinns nimmt allerdings eine viel längere Zeit in Anspruch.

5. Die Methode von Heuberger[1]).

Das grob geschnittene Blech wird in einer Kohlendioxydatmosphäre unter gelindem Wärmen aufgelöst und dann mit einer eingestellten 0,05 n-Jodlösung titriert. Es wurden folgende, in der Tab. V zusammengestellte Zahlen erhalten:

Tabelle V.

Der Zinngehalt des Weißbleches, bestimmt nach der Methode von Heuberger.

Einwage	Sn gefunden		
g	*g*	%	*g/qm*
5,0396	0,1143	2,27	42,94
5,0315	0,1117	2,22	42,03
5,0966	0,1124	2,20	41,71
5,0930	0,1136	2,23	42,20
5,1668	0,1181	2,29	42,26
5,0355	0,1145	2,27	43,03
5,0221	0,1166	2,32	43,95
5,1420	0,1166	2,27	42,93
5,1405	0,1157	2,25	42,60
5,0725	0,1197	2,36	44,66
	Mittelwert:	2,27	42,83

Da der Endpunkt des Titrierens nicht so eindeutig ausfällt, wie nach Berl-Lunge, so ist eine größere Zahl von Analysen notwendig. Sonst ist die Methode bequem, auch läßt sich die Titration schnell durchführen; das Auflösen des Bleches nimmt aber wieder längere Zeit in Anspruch.

6. Die Methode von W. A. Masel[2]).

Die Zinnschicht wird abgeätzt, indem man das gewogene Blech in eine mit Chlor gesättigte Stannichloridlösung taucht. Nach Abspülen des Lösungsmittels werden die Blechstücke getrocknet und von neuem gewogen. Der Gewichtsunterschied liefert den Zinngehalt. Da bei diesem Verfahren nicht alles Zinn abgelöst wird, besonders nicht das mit Eisen legierte, so ist eine Korrektur von +0,07 bis 0,14% anzubringen. Die Zahlenwerte bringt Tab. VI (S. 416).

[1]) Chem. Ztg. **53**, 788 (1929). — [2]) Chem. Ztg. **53**, 108 (1929); vergl. diese Ztschrft. **79**, 62 (1930).

Tabelle VI.

Der Zinngehalt des Weißbleches, bestimmt nach der Methode von Masel.

Einwage	Sn gefunden		Sn korrigiert		Sn
g	g	%	g	%	g/qm
25,0450	0,5209	2,08	0,5460	2,18	41,26
30,1244	0,6145	2,04	0,6446	2,14	40,50
25,1902	0,5315	2,11	0,5567	2,21	41,83
	Mittelwert	2,08	—	2,18	41,20

Obgleich die Analyse nach dieser Methode sehr schnell — in etwa 30 min — durchführbar ist, so befriedigt das Verfahren doch nicht: 1. weil es sehr unangenehm ist, mit einer mit Chlor gesättigten Stannichloridlösung zu arbeiten, 2. fällt das Resultat, trotz aller Korrekturen, doch zu niedrig aus und 3. oxydiert sich das entzinnte Blech sichtbar während des Trocknens, was auch ein Grund des zu niedrigen Zinngehaltes sein könnte.

7. Die Methode von Detlefsen und Meyer[1]).

Die gewogenen Blechstücke werden in der Hitze mit einer wäßrigen Natriumperoxydlösung entzinnt, getrocknet und von neuem gewogen. Aus dem Unterschied findet man den Zinngehalt. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Der Zinngehalt des Weißbleches, bestimmt nach der Methode von Detlefsen und Meyer.

Einwage	Sn gefunden		
g	g	%	g/qm
19,0800	0,3890	2,04	38,6
18,8265	0,4531	2,41	45,6
18,8310	0,3853	2,05	38,8
19,2059	0,4633	2,41	45,6
18,7111	0,4289	2,29	43,3
18,9236	0,4362	2,31	43,7
19,5956	0,4128	2,11	39,95
18,4500	0,3974	2,15	40,7
18,2936	0,4058	2,22	42,0
19,5291	0,4256	2,18	41,3
19,0721	0,3903	2,05	38,8
18,2581	0,3655	2,00	37,9
	Mittelwert	2,18	41,35

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **22**, 68 (1909); vergl. diese Ztschrft. **58**, 456 (1919).

Auch nach diesem Verfahren ist eine Analyse sehr schnell (in etwa 20—30 min) durchführbar. Ein Blick auf die Tabelle zeigt aber, daß die einzelnen Bestimmungen erheblich voneinander abweichen. Der Grund dieser Schwankungen ist 1. in den verwendeten größeren Blechstücken zu suchen, deren Zusammensetzung von der mittleren Probe stärker abweichen kann, und 2. in der Oxydation des Eisens: diejenigen Stellen des Bleches, die eine dünne Zinnschicht tragen, werden zuerst abgeätzt; sobald das Eisen zum Vorschein kommt, bedeckt es sich mit einer rotbraunen Oxydschicht. Da jetzt gewartet werden muß, bis das ganze Stück entzinnt ist (es empfehlen sich hier Bleche der Größe $5 \times 5\,cm$), so ist das Stück an einzelnen Stellen mit ziemlich dicken Oxydschichten bedeckt, die durch Spülen mit Wasser nicht entfernt werden können, sondern mit Watte abgerieben werden müssen. Trotzdem bleiben auf dem Blech noch an einzelnen Stellen dunkle Flecken. Durchschnittlich liefert die Methode einen zu geringen Zinngehalt.

8. Die Methode von S. G. Clarke[1]).

Größere gewogene Blechstücke (etwa $10 \times 10\,cm$) werden auf kurze Zeit in antimontrichloridhaltige konz. Salzsäure getaucht. Während das Zinn in Lösung geht, bedeckt sich das Eisen mit Antimon, das mit Watte leicht abgerieben werden kann. Aus dem Unterschied im Gewicht und den Dimensionen der Platte wird dann die Menge des Zinns je *qm* berechnet. Die erhaltenen Werte finden sich in Tab. VIII.

Tabelle VIII.

Der Zinngehalt des Weißbleches, bestimmt nach der Methode von Clarke.

Einwage	Sn gefunden		
g	*g*	%	*g/qm*
19,7036	0,3996	2,03	39,96
18,6088	0,4144	2,23	41,44
18,2411	0,3873	2,12	38,73
18,3651	0,4889	2,66	48,89
19,1444	0,4174	2,18	41,74
19,1736	0,5076	2,65	50,76
18,8077	0,4725	2,51	47,25
18,5944	0,4798	2,58	47,98
18,1552	0,4061	2,24	40,61
19,0061	0,4077	2,15	40,77
19,0285	0,3970	2,09	39,70
19,8312	0,4345	2,19	43,45
	Mittelwert	2,30	43,44
	Korrektur	—0,04	—0,69
		2,26	42,75

[1]) Analyst **59**, 525 (1934); vergl. diese Ztschrft. **109**, 300 (1937).

Die Korrektur bezieht sich auf den Eisengehalt, der während der Einwirkung des Reagenses in Lösung gegangen ist. Daß tatsächlich das Eisen wenig angegriffen wird, zeigt die Tab. IX, in der über Versuche mit sechs schon entzinnten Blechen berichtet wird, die von neuem der Einwirkung der antimonhaltigen Säure 1 min lang unterworfen worden sind.

Tabelle IX.
Einwirkung der Sb-haltigen konz. Salzsäure auf entzinntes Blech.

Gewicht der Probe *g*	In 1 min gelöst: *g*
19,1736	0,0036
18,8077	0,0026
18,5944	0,0033
18,1552	0,0025
19,0061	0,0038
19,0285	0,0033
Mittelwert	0,0032

0,0032 *g* entsprechen 0,017% oder 0,3 *g* je *qm* des Bleches und stellen somit eine Größe dar, die wenig ins Gewicht fällt.

Nach dieser Methode läßt sich am schnellsten arbeiten, da eine Bestimmung in etwa 10—15 min durchgeführt werden kann. Die Tab. VIII (S. 417) zeigt, daß auch hier die Resultate ziemlich stark schwanken, und zwar aus dem Grund, weil größere Stücke angewendet werden müssen, deren Zusammensetzung von der der mittleren Probe abweichen kann. Mehrere Bestimmungen liefern aber durchaus den richtigen Mittelwert.

9. Die Methode von Kohman und Sanborn[1]).

Die Zinnschicht wird vom vorher gewogenen Blech mit einer siedenden alkalischen Natriumplumbitlösung abgeätzt. Das ausgeschiedene Blei läßt sich mit Watte entfernen; das Blech wird gewogen. Der Unterschied im Gewicht zeigt die Menge des Zinns an. Da die Methode von anderer Seite[1]) als gut befunden worden ist, so wurde sie, da sich manche Schwierigkeiten zeigten, hier besonders sorgfältig geprüft. Die entsprechenden Zahlen findet man in der Tab. X (S. 419).

Der Zinngehalt (in Prozent) schwankt sehr stark. Die Ursachen dieser Schwankungen konnten auch sofort gefunden werden: das schwammartige Blei läßt sich nicht vollständig vom entzinnten Blech entfernen. An einzelnen Stellen bildet sich dichtes, blankes Blei (punktartig), das sich mit Watte nicht abwischen läßt. Es wurde versucht, auf verschiedene Art vorzugehen (deshalb auch die größere Zahl von Analysen), doch vergeblich, das anhaftende Blei vermindert immer den Zinngehalt. Aus diesem Grund ist die an und für sich bequeme und ziemlich schnelle Methode (Dauer der Analyse etwa 20 min) nicht anwendbar.

[1]) Nach A. W. Hothersall und W. N. Bradshaw, Journ. Iron and Steel Inst. **133**, 225 (1936); auch Iron Coal Trades Rev. **132**, 844 (1936).

Tabelle X.

Der Zinngehalt des Weißbleches, bestimmt nach der Methode von Kohman und Sanborn.

Einwage	Sn gefunden		
g	*g*	%	*g/qm*
18,2107	0,3735	2,05	37,35
18,4682	0,4032	2,18	40,32
19,0550	0,3502	1,84	35,02
17,9564	0,3716	2,07	37,16
18,6300	0,3584	1,92	35,84
19,0757	0,3437	1,80	34,37
19,7881	0,4097	2,07	40,97
19,5679	0,3522	1,80	35,22
18,3970	0,3312	1,80	33,12
18,2048	0,3827	2,10	38,27
18,7751	0,4530	2,41	45,30
18,8217	0,3653	1,94	36,53
18,0963	0,3525	1,95	35,25
18,2643	0,3530	1,93	35,30
18,5512	0,2964	1,62	29,64
	Mittelwert	1,97	36,64

Tabelle XI.

Der Zinngehalt des Weißbleches, bestimmt nach der elektrolytischen Methode von Hothersall und Bradshaw.

Einwage	Sn gefunden		
g	*g*	%	*g/qm*
19,4252	0,3268	1,68	32,68
17,5580	0,4402	2,51	44,02
17,2578	0,4606	2,67	46,06
18,9268	0,3772	1,99	37,72
18,9048	0,3514	1,86	35,14
17,7870	0,4524	2,54	45,24
19,9906	0,3374	1,69	33,74
18,9198	0,4093	2,16	40,93
18,7402	0,2946	1,57	29,46
18,7580	0,5033	2,68	50,33
19,4990	0,3756	1,93	37,56
19,3803	0,3097	1,60	30,97
	Mittelwert	2,07	38,65

10. Die elektrolytische Methode von A. W. Hothersall und W. N. Bradshaw[1]).

Das Weißblech wird kathodisch in einer 5%igen Natronlauge entzinnt. Aus dem Gewichtsunterschied des Bleches ergibt sich der Zinngehalt. In der Tab. XI (S. 419) sind die Versuche, die nach dieser Methode durchgeführt worden sind, zusammengestellt.

Auch hier sind die Schwankungen bedeutend; der Zinngehalt fällt dabei zu niedrig aus. Das rührt wohl daher, daß nach dieser Methode das Zinn der Zwischenschicht nicht entfernt wird. Von der Oberfläche nicht abgelöstes Zinn findet man dagegen selten. Die Elektrolyse dauert je nach dem Zinngehalt etwa 45—70 min.

Folgerungen und Zusammenfassung.

Es wurden neun Methoden auf ihre Gültigkeit zur Zinnbestimmung im Weißblech eingehend geprüft. Das Resultat der Prüfung ist in folgender Tab. XII zusammengefaßt.

Tabelle XII.

Der Zinngehalt des Weißbleches, bestimmt nach 9 Methoden. Mittelwerte.

Nr.	Autor	Sn-Gehalt		Unterschied	
		%	g/qm	%	g/qm
—	Gewichtsanalyse	2,25	42,64	—	—
1	Mastbaum	2,17	41,12	— 0,08	— 1,5
2	Angenot.	2,28	43,07	+ 0,03	+ 0,4
3	Berl-Lunge	2,25	42,59	— 0,01	— 0,05
4	Heuberger	2,27	42,83	+ 0,02	+ 0,2
5	Masel	2,18	41,20	— 0,07	— 1,4
6	Detlefsen und Meyer . . .	2,18	41,35	— 0,07	— 1,3
7	Clarke.	2,26	42,75	+ 0,01	+ 0,1
8	Kohman und Sanborn . .	1,97	36,64	— 0,28	— 6,0
9	Hothersall elektrol. . . .	2,07	38,65	— 0,18	— 4,0

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß von den Verfahren der ersten Gruppe (1—4) die Methode von Berl-Lunge (und auch die von Heuberger) am besten ist.

Von den Methoden der zweiten Gruppe (5—9) kommt jedoch nur die von Clarke (vielleicht auch die von Detlefsen und Meyer) in Betracht. Nach der Methode von Clarke läßt sich am schnellsten arbeiten, und zwar mit genügender Genauigkeit, wenn man das Mittel aus mehreren Bestimmungen zieht.

[1]) Journ. Iron and Steel Inst. **133**, 225 (1936); auch Iron Coal Trades Rev. **132**, 844 (1936).

Liegen somit Blechschnitzel vor, so wird zweckmäßig die Methode nach Berl-Lunge (oder Heuberger) gewählt; liegt das Blech aber in Form größerer Stücke vor, so kann mit Erfolg nach der Methode von Clarke (oder Detlefsen und Meyer) gearbeitet werden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
R. Fresenius. H. Hölemann.

Literatur. Otto Ruff, Einführung in das chemische Praktikum. Für Studierende der Chemie, Hüttenkunde und des höheren Lehramts (Oberstufe). 2. Auflage. 86 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1937. Preis kart. RM. 4.40.

Die erste Auflage dieses ausgezeichneten Büchleins ist an dieser Stelle[1]) bereits gewürdigt worden. Da die jetzt vorliegende zweite Auflage nur wenige Änderungen aufweist, muß der Hinweis auf ihr Erscheinen genügen.

A. F. Holleman, Lehrbuch der anorganischen Chemie. Für Studierende an Universitäten und Technischen Hochschulen. 21. Auflage, bearbeitet von E. H. Büchner. 507 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1937. Preis geb. RM. 14.—.

Das bekannte und beliebte Lehrbuch der anorganischen Chemie von Holleman liegt in 21. Auflage vor. Die schwierige Aufgabe, das Buch so zu bearbeiten, daß es auf der einen Seite den heutigen theoretischen Anschauungen entspricht, auf der anderen Seite seinen Charakter behält, hat E. H. Büchner mit Geschick durchgeführt. Er hat die Abschnitte über den Atombau, den Molekülbau, den Atomkern und die künstliche Radioaktivität, die aktivierten Zustände der Moleküle, die Krystallgitter und die Silicate umgearbeitet bezw. neu aufgenommen und die beiden Kapitel über die Elektrochemie und die Flamme neu geschrieben. Der Holleman hat durch die Umarbeitung sehr gewonnen, und mancher Chemiker, der von seiner Studienzeit an den Holleman gewöhnt ist, wird die neue Auflage gern zur Hand nehmen, um sich über ein ihm nicht geläufiges oder ferner liegendes Kapitel zu orientieren, ganz abgesehen von den Studierenden der Hochschulen, bei denen der Holleman eingeführt ist.

Actualités Scientifiques et Industrielles. J. Duclaux. Leçons de Chimie physique appliquée à la Biologie. Nr. 349. Tome II, VI. Diffusion dans les Liquides. 87 Seiten. Nr. 350. Tome II, VII. Diffusion dans les Gels et les Solides. 50 Seiten. Verlag von Hermann & Cie., Paris 1936. Preis geh. Nr. 349 Fr. 20.—, Nr. 350 Fr. 12.—.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 457 (1928).

Aus der auch auf S. 424 erwähnten französischen Sammlung Actualités Scientifiques et Industrielles liegen die hier angezeigten Monographien über Diffusion dans les Liquides und Diffusion dans les Gels et les Solides vor. Wir müssen uns an dieser Stelle mit dem Hinweis begnügen. R. Fresenius.

Elektroanalyse. L. E. Krause und P. I. Ssokolow[1]) haben den Widerstand von Elektrolyten gemessen, während Gasbläschen entwickelt werden, und gefunden, daß der Widerstand steigt, wenn die Stromdichte und die Konzentration der Gasbläschen zunehmen. Der zusätzliche Widerstand kann sehr beträchtlich werden, falls mit hoher Stromdichte und geringem Abstand der Elektroden gearbeitet wird. Darauf ist auch bei den Spannungsangaben in elektroanalytischen Vorschriften zu achten. C. Charmetant[2]) hat seine früheren Untersuchungen über Alkohol als anodisches Depolarisationsmittel auf Lösungen ausgedehnt, welche Bromide und Jodide von Zink, Nickel oder Kobalt enthalten. Äthylalkohol bewährt sich nicht als Depolarisator in diesen Lösungen. Mit Brom setzt er sich nur teilweise zu Aldehyd, mit Jod gar nicht um. Er beeinflußt die kathodische Metallabscheidung, insbesondere die Abscheidungsform; jedoch bieten diese Beobachtungen für den Analytiker kein Interesse.

H. Emmanuel-Zavizziano und M. Haissinsky[3]) haben möglichst schwach saure Lösungen von Titansalzen elektrolysiert. Sie haben bei ihren planmäßigen Versuchen dreierlei Reaktionsprodukte erhalten: 1. Pertitansäure, entstanden mit Wasserstoffperoxyd, das durch die kathodische Reduktion von Sauerstoff gebildet worden war; 2. niedrigere Wertigkeitsstufen in der Lösung; 3. Niederschläge, die nicht an den Elektroden haften. Bisher ist es also nicht gelungen, eine elektroanalytische Bestimmung von Titan auszuarbeiten.

Verschiedentlich ist die Elektroanalyse wieder dazu herangezogen worden, um kleine Verunreinigungen zu bestimmen. Um den Gehalt an Natrium, Calcium oder Aluminium in Schwermetallsalzen festzustellen, löst I. Ssachijew[4]) 3 *g* in 100 *ccm* Wasser und säuert mit 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure an. Er füllt diese Lösung in einen näher beschriebenen Apparat und elektrolysiert mit 1,5—3 A und einer Spannung von 3—5 V 80—100 min lang. Nachdem sich alles Schwermetall an der Quecksilberkathode abgeschieden hat, läßt man die Lösung aus dem Apparat auslaufen, spült nach, ohne den Strom zu unterbrechen, und kann im Elektrolyten die gesuchten Verunreinigungen bestimmen. G. W. Baker[5]) hat Kupferspuren an einer Schere folgendermaßen nachweisen können. Er schaltete die Schere als Anode in einen Stromkreis ein, in dem eine 6 V-Batterie als Stromquelle und eine 1 A-Lampe als Widerstand diente. Die Kathode bestand aus einem Platindraht, der mit einem feuchten Baumwollpfropfen umwickelt war. Man löst Kalium-

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 887 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4122 (1936). — [2]) Compt. rend. **201**, 1174 (1935). — [3]) Compt. rend. **203**, 161 (1936). — [4]) Ind. organ. Chem. (russ.) **1**, 164 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3153 (1936). — [5]) Analyst **61**, 603 (1936).

bromid in der Hitze in Phosphorsäure und kühlt ab, um eine kalt gesättigte Lösung zu bekommen. In diese Lösung taucht man die beschriebene Kathode und berührt damit den zu untersuchenden Gegenstand. Wenn sich an der Berührungsstelle eine geringe Menge Kupfer befindet, löst sie sich anodisch auf und gibt einen purpurroten Fleck mit der Bromwasserstoffsäure. Man bekommt schon eine positive Reaktion, wenn sich nur 0,0002 *mg* Kupfer auf 1 *qmm* Stahl befinden. Man muß nur darauf achten, daß die Oberflächen möglichst glatt sind. Ist die Oberfläche rauh, dann ist es oft schwierig, guten Kontakt zwischen der kleinen Kupfermenge und dem Wattepfropfen zu bekommen. Um kleine Mengen Kupfer in Zinn zu bestimmen, fällt S. Torrance[1]) mit begrenztem Kathodenpotential. Er löst zu diesem Zweck 10 *g* Zinn in 100 *ccm* konz. Salzsäure und 15 *ccm* konz. Salpetersäure. Nachdem der Chlorüberschuß verjagt ist, kühlt er ab, versetzt mit 30 *ccm* Schwefelsäure und erhitzt so lange, bis sich die Lösung trübt und Sulfat ausscheidet. Dann kühlt er wieder etwas ab, fügt 50 *ccm* Wasser hinzu und kocht, um das ZinnIV-sulfat zu lösen. Die Lösung soll nach dem Erkalten gelb und frei von Chlor-Ionen sein. Man filtriert das etwa gebildete Bleisulfat ab, wäscht den Niederschlag mit 0,5 n-Schwefelsäure und verdünnt das Filtrat auf 150 *ccm*. Nachdem man 10 *ccm* Hydrazinsulfatlösung (2%ig) zugesetzt hat, elektrolysiert man bei Zimmertemperatur mit der Elektrodenanordnung von H. J. S. Sand und Lindsey (als Hilfselektrode die „gesättigte" Kalomelelektrode, als Zwischenelektrolyt n-Natriumsulfatlösung). Man beginnt mit einem Kathodenpotential von 0,2 V, dem eine Stromstärke von etwa 0,05 A entspricht. Nach 2—3 min läßt man das Kathodenpotential auf 0,4 V steigen. Die Stromstärke kann auf etwa 0,3 A heraufgehen, muß aber später wieder auf 0,15 A erniedrigt werden, um das Potential einzuhalten. Nach 20 min wäscht man den Heber der Elektrode aus und elektrolysiert dann noch 10 min weiter. Nach den angegebenen Beleganalysen kann man bis 12,5 *mg* Kupfer in 10 *g* Zinn gut auf diese Weise bestimmen. J. G. Fife[2]) hat das Prinzip der inneren Elektrolyse[3]) dazu benutzt, kleine Mengen Cadmium und Nickel in Zink zu bestimmen. Wenn man dazu nach Ella M. Collin[4]) Sulfatlösungen benutzt, dauert die Fällung unverhältnismäßig lange und liefert unzuverlässige Werte, wahrscheinlich weil an der Lösungselektrode ein basisches Salz entsteht und dadurch die Stromstärke vermindert wird. Fife hat deshalb Lösungen von Zinkchlorid und Ammoniumchlorid als Kathoden- und Anodenflüssigkeit benutzt. Dabei darf der Zusatz an Ammoniumchlorid nicht zu hoch genommen werden, weil sonst die Cadmium- und Nickelwerte zu niedrig ausfallen. Für die Cadmiumfällung benutzt Fife folgende Lösungen: Er löst soviel Zinkchlorid, wie 5 *g* Zink entspricht, und 10 *g* Ammoniumchlorid in 100 *ccm* Wasser und füllt sie in den Anodenraum. In den Kathodenraum kommen 300 *ccm* Flüssigkeit, die 5 *g* des zu untersuchenden Zinks

[1]) Analyst **61**, 688 (1936). — [2]) Analyst **61**, 681 (1936). — [3]) H. J. S. Sand, Analyst **55**, 309 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 127 (1931). — [4]) Analyst **55**, 495 (1930).

als Chlorid, 30 *g* Ammoniumchlorid, 5 *ccm* Natriumacetatlösung (5%ig), 2 Tropfen Salzsäure (2%ig) und 0,5 *ccm* Hydrazinhydratlösung (50%ig) enthalten. Mengen von 1,6—34,4 *mg* Cadmium werden in 18—110 min gefällt. Die Ergebnisse sind gut. Natriumsulfat stört bei der Elektrolyse nicht. An Stelle des Hydrazinhydrats kann man Hydroxylaminchlorhydrat und statt der Salzsäure Essigsäure nehmen. Nach dem Verlauf der Elektrolyse und aus dem Augenschein kann man schließen, daß an der Anode keine schlecht leitende Schicht gebildet wird. In essigsauren Lösungen (statt der oben angegebenen Zusätze 2 *g* Natriumacetat, 1 *g* Hydrazinchlorhydrat, 5 *ccm* 5%ige Essigsäure) dauert die Fällung des Cadmiums 30 min, wenn weniger als 10 *mg* vorhanden sind, 45 min für größere Mengen. Die Temperatur soll bei der Elektrolyse etwa 70°, der p_H-Wert etwa 4,5 betragen. Weil die Nickelbestimmung nach A. Hollard und L. Bertiaux[1]) verschiedene Nachteile aufweist, hat Fife seine Arbeitsweise für diese Bestimmung abgeändert. Der Anolyt enthält dann 5 *g* Zink als Chlorid, 10 *g* Ammoniumchlorid und 17 *ccm* Ammoniak (D 0,880) in 100 *ccm*. Als Katholyt dienen wieder 300 *ccm* Flüssigkeit, die 5 *g* von dem auf Nickel zu untersuchenden Zink als Chlorid, 30 *g* Ammoniumchlorid und 2 *g* krystallisiertes Natriumsulfit ($Na_2SO_3 . 7\ H_2O$) enthalten. 1,2—34,5 *mg* Nickel werden bei 65° in 30—45 min ausgefällt. Wenn man länger elektrolysiert, schadet das den Werten nicht, während man darauf achten muß, daß die Temperatur nicht über 70° steigt. Die Ergebnisse sind gut, besonders nach dem erwähnten Zusatz von Natriumsulfit. H. Hölemann.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. H. Hölemann.

Literatur. Actualités Scientifiques et Industrielles. A. Jouniaux, Leçons de Chimie analytique. Volumétrie, Tome II. Nr. 351. I. Alcalimétrie. 60 Seiten. Nr. 352. II. Acidimétrie. 31 Seiten. Nr. 353. III. Argentométrie. 27 Seiten. Nr. 354. IV. Manganométrie et Chromométrie. 44 Seiten. Nr. 355. V. Jodométrie et Arsenométrie. 52 Seiten. Verlag von Hermann & Cie., Paris 1936. Preis geh. Nr. 351 Fr. 12.—, Nr. 352 Fr. 8.—, Nr. 353 Fr. 8.—, Nr. 354 Fr. 10.—, Nr. 355 Fr. 12.—.

Aus der groß angelegten französischen Sammlung Actualités Scientifiques et Industrielles liegen von den Unterrichtsstunden in analytischer Chemie, die Jouniaux herausgibt, folgende Hefte des Bandes II vor: Nr. 351: Alcalimétrie, Nr. 352: Acidimétrie, Nr. 353: Argentométrie, Nr. 354: Manganométrie et Chromométrie, Nr. 355: Jodométrie et Arsenométrie. In allen Fällen handelt es sich um übersichtlich und klar geschriebene Monographien über die angeführten Kapitel der Maßanalyse. Nach dem Eindruck, den wir bei der Durchsicht

[1]) Analyse des Métaux par Électrolyse, 2. Aufl., S. 90 (1909).

erhalten haben, ist es dem Verfasser gut gelungen, die verschiedenen maßanalytischen Gebiete klar und verständlich darzustellen.

R. Fresenius.

Kupfer. S. Zerfoss und M. L. Willard[1]) bestimmen KupferI-oxyd, KupferII-oxyd und Kupfer in Gemischen, indem sie von jedem Bestandteil die Teilchen von etwa gleicher Größe unter dem Mikroskop auszählen. Die Verfasser vermeiden auf diese Weise die unsicheren makroanalytischen Methoden und umgehen bei ihrem physikalischen Verfahren die Messungen, die sonst an dem Volumen, dem Gewicht und der Bezugssubstanz gemacht werden müssen. Man kann das Kupfer und seine beiden Oxyde an der Farbe, der Krystallform, der Dichte, dem Brechungsvermögen und dem Verhalten gegenüber verdünnter Salzsäure unterscheiden. Die Untersuchung ohne chemische Vorbehandlung gibt indessen keine guten Resultate. Aus diesem Grund lassen die Verfasser zuerst 15%ige Salzsäure auf die Proben einwirken. Kupfermetall wird nicht angegriffen, KupferI-oxyd überzieht sich mit einer weißen Schicht des entsprechenden Chlorids und KupferII-oxyd wird nicht sofort angegriffen, sondern erst nach längerem Stehen gelöst. Man erkennt also die Kupferteilchen an ihrer roten Farbe, die Teilchen von KupferI-oxyd an ihrer schneeweißen Farbe und das KupferII-oxyd an seinem Irisieren und der schwarzen Farbe. Man beobachtet zweckmäßig im reflektierten Licht und benutzt zum Erkennen der dunklen Teilchen einen weißen, zum Zählen der hellen Teilchen einen dunklen Untergrund. Die Verfasser stellen sich die Zählzelle selbst her, indem sie einen Messingring von 8 *mm* Durchmesser und 2 *mm* Dicke mit Wasserglas auf einem Objektträger festkitten. Diese Vorrichtung kann für rund 20 Bestimmungen gebraucht werden. Man bringt eine Probe von 10 *mg* (durch ein 100-Maschensieb getrieben) in die Zählzelle, dazu 6 Tropfen Salzsäure (15%ig), rührt mit einem feinen Glasstab um und füllt die Zelle mit Wasser auf. Man benutzt eine 100fache Vergrößerung und zählt die Teilchen von etwa gleicher Größe, die sich in gleich großen Feldern befinden. Nachdem man so für eine Teilchengröße einen Mittelwert festgestellt hat, verfährt man genau so für andere Teilchengrößen. Aus den gefundenen Mittelwerten kann man den prozentualen Anteil der einzelnen Bestandteile sofort angeben, weil ihre Dichten ziemlich nahe beieinander liegen und infolgedessen für dieses Verfahren als praktisch gleich betrachtet werden können. Diese Arbeitsweise gibt brauchbare Werte für Gemische der beiden Oxyde, wenn der Gehalt an KupferI-oxyd weniger als 50% beträgt. Sonst stört der Umstand, daß KupferII-oxyd sich viel leichter zerreiben läßt. Gemische von Kupfer mit den beiden Oxyden müssen schnell ausgezählt werden, damit das KupferII-oxyd sich nicht löst. Die Kupferwerte fallen befriedigend aus, die für KupferI-oxyd und erst recht für KupferII-oxyd zeigen größere Abweichungen. Aus ihren Erfahrungen schließen die Verfasser, daß der durchschnittliche Fehler 5% beträgt und damit kleiner ist als bei den bisherigen makroanalytischen Verfahren.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 303 (1936).

L. C. Hurd und A. R. Clark[1]) lehnen die chemischen Verfahren zur Bestimmung von metallischem Kupfer neben den beiden Oxyden ab. Weil KupferI-oxyd bei den meisten Arbeitsweisen stört, entfernen die Verfasser es folgendermaßen: Man bringt die zu untersuchende Probe (bei geringem Gehalt an metallischem Kupfer 1—2 *g*) in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* Inhalt. Man verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd und setzt 10 *ccm* Äthanol zu, um das Fett zu lösen. Dann bringt man, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen, 150 *ccm* einer Lösung in den Kolben, die 6 *g* Hydrazinsulfat in 1 *l* Ammoniak (D 0,90) enthält. Das Gaseinleitungsrohr darf nicht in die Flüssigkeit eintauchen und endet 5 *cm* über ihr. Die Klumpen zerdrückt man mit einem Glasstab. In 1—5 min hat sich alles KupferI-oxyd gelöst. Wenn keine roten Teilchen mehr zu erkennen sind, taucht man ein nach W. Geilmann und F. Weibke[2]) bereitetes Asbestfilter in die Lösung und saugt die Lösung ab. Der Rückstand im Kolben und auf dem Filter wird 5—6mal mit je 100 *ccm* Wasser gewaschen, das mit Kohlendioxyd gesättigt ist. Danach stößt man das Filter in den Lösekolben zurück, fügt 15 *ccm* EisenIII-chloridlösung zu [150 *g* $FeCl_3 . 6H_2O$, 300 *ccm* Salzsäure (D 1,2) in 800 *ccm* luftfreiem, mit Kohlensäure gesättigten Wasser] und erwärmt, bis alles gelöst ist. Nachdem man auf unter 40^0 abgekühlt hat, setzt man 10 *ccm* Phosphorsäure (85%ig) und 3 Tropfen Indikatorlösung zu. Um diese zu bereiten, schüttelt man 2 *g* Bariumdiphenylaminsulfonat mit 50 *ccm* Wasser (mit Kohlendioxyd gesättigt) und 5 *g* Natriumsulfat, bis ein gleichmäßiger Niederschlag von Bariumsulfat entstanden ist, läßt absitzen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein Filter und bewahrt das Filtrat in einer dunklen Flasche auf. Man titriert schließlich die so vorbereitete Analysenlösung mit einer 0,1 n-Kaliumbichromatlösung — das zum Ansetzen benutzte Wasser soll im Kohlensäurestrom ausgekocht werden —, bis die Farbe von Grün nach Purpur umschlägt. So ergibt sich der Gehalt an metallischem Kupfer. Um auch das KupferI-oxyd zu bestimmen, löst man eine zweite Probe unter Kohlensäure in der angegebenen Eisenchloridlösung und titriert die gebildete Menge EisenII-salz. Der Mehrverbrauch an Kaliumbichromat entspricht dem vorhandenen KupferI-oxyd. Um die Berechnung zu erleichtern, soll man für diese zweite Bestimmung einen einfachen Bruchteil der ersten Einwage benutzen. Diese Arbeitsweise gibt gute Ergebnisse, wenn die ammoniakalische Hydrazinsulfatlösung nicht zu lange einwirkt — läßt man sie mehr als 10 min mit der Probe reagieren, wird bereits etwas metallisches Kupfer gelöst — und wenn die Kohlensäure auf und nicht in die Flüssigkeit geleitet wird.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Kupfers sind wieder verschiedene organische Fällungsmittel vorgeschlagen worden, die innere Komplexsalze liefern können. A. Hemmeler[3]) benutzt Hexamethylentetramin. Er fällt die siedend heiße Lösung von Kupfersulfat, Kupfer-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 380 (1936). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 120 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 32 (1932). — [3]) Annali Chim. Appl. **26**, 237 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2761 (1936).

chlorid oder Kupfernitrat mit einer siedenden Lösung von Hexamethylentetramin. Man kann auch die kalte Kupferlösung mit dem festen Reagens versetzen und erhitzen. Nachdem man einige Zeit gekocht hat, filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit lauwarmem Wasser, trocknet den Niederschlag etwas und bringt ihn in einen Tiegel. Nachdem man vorsichtig angewärmt hat, um die Feuchtigkeit zu vertreiben, glüht man und wägt das so erhaltene Kupferoxyd. Aus ammoniakalischen Lösungen wird das Ammoniak mit Formol entfernt[1]). Man kann die Bestimmung auch in schwach sauren Lösungen ausführen und damit Kupfer von den Alkalien, von Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt und Cadmium trennen. Von Silber läßt sich Kupfer auf diese Art schwieriger abtrennen. Für jede dieser Trennungen gibt es einen günstigsten p_H-Wert. E. F. Brau[2]) hat auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, Kupfer mit 2,7-Diaminodibenzofuran nachzuweisen. Wenn Cyanide, Cyanate oder Rhodanide zugegen sind, geben Lösungen mit zweiwertigem Kupfer blaue bis violette Niederschläge. Dieser Furanabkömmling ähnelt also in seiner Fähigkeit, mit Kupfersalzen Komplexverbindungen zu liefern, dem Benzidin, seinen Substitutionsprodukten und dem 2,7-Diaminofluoren.

Mikrochemischer Nachweis. L. Kuhlberg[3]) hat näher untersucht, wie bei Gegenwart von Halogeniden Kupfersalze Benzidin zu Benzidinblau oxydieren. Er lehnt die Annahme ab, daß KupferII-salz einfach durch das Benzidin zu KupferI-salz reduziert wird oder daß KupferII-halogenid in KupferI-halogenid übergeht und das freiwerdende Halogen die Oxydation des Benzidins bewirkt. Er erklärt die Oxydationswirkung damit, daß das Redoxpotential $Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot}$ um so positiver wird, je niedriger die Konzentration der $Cu^{\cdot}$-Ionen wird. Infolgedessen genügt schon die Verschiebung im System $Cu^{\cdot\cdot}$-Br′, um das Benzidin zu oxydieren. o-Tolidin ist noch leichter oxydierbar und wird schon durch das System $Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot}/Cl'$ oxydiert. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß Benzidin mit KupferII-verbindungen je nach der Natur des Anions verschieden gefärbte Niederschläge gibt, die der allgemeinen Formel $[CuBz]X_2$ entsprechen. Diese Niederschläge reagieren dann mit Benzidin, wenn Brom-, Jod- oder Rhodan-Ionen zugegen sind. Man kann diese Reaktion als Tüpfelreaktion auf Kupfer benutzen, muß aber, um die höchste Empfindlichkeit zu erzielen, zuerst den Tropfen der Kupfersalzlösung, dann das Benzidin und zuletzt die Rhodanid- oder Bromidlösung zufügen. Statt des Benzidins läßt sich auch o-Tolidin verwenden; die entstehenden Komplexverbindungen werden schon bei Gegenwart von Chloriden zu Tolidinblau oxydiert. Daß bei diesen Farbreaktionen die Komplexverbindungen eine wesentliche Rolle spielen, kann aus zwei Umständen gefolgert werden. Einmal muß man die Lösungen in der Reihenfolge mischen, daß zuerst die Komplexverbindung entstehen kann, und außerdem versagt die Reaktion, wenn es aus anderen Gründen nicht zur Bildung

[1]) A. Hemmeler, vergl. diese Ztschrft. **109**, 344 (1937). — [2]) Rev. Fac. Ciene. quim. (La Plata) **10**, 43 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II. 3451 (1936). — [3]) Mikrochemie **20**, 153 (1936).

des Komplexes kommt, wie z. B. in sauren Lösungen, bei Abwesenheit von Aceton, in dem die Komplexverbindungen schwerlöslich sind und infolgedessen leicht gebildet werden usw. Nachdem der Verfasser den Verlauf der Umsetzungen geklärt hat, versucht er planmäßig, die Empfindlichkeit des Nachweises zu steigern. Indem er Rhodanid-Ion zusetzt, um das Oxydationspotential günstig zu verschieben, und das Benzidin in Aceton löst, gelingt es ihm, noch eine Kupfermenge von 0,008 γ bei einer Verdünnung von 1:167000 durch eine Tüpfelprobe festzustellen. Mit o-Tolidin wird die Reaktion noch empfindlicher und bequemer, weil dieses Reagens leichter oxydiert wird, ein höheres Molekulargewicht hat und außerdem offenbar durch die Substitution beständiger ist. Als Reagenslösung dient eine 0,1 *g* o-Tolidin und 0,5 *g* Ammoniumrhodanid in 5 *ccm* Aceton enthaltende Mischung. Wenn man zuerst diese Lösung und dann die zu untersuchende Lösung aufträgt, wird die Empfindlichkeit 0,003 γ bei einer höchstens zulässigen Verdünnung von 1:5000000 erreicht. Silber, einwertiges Quecksilber, drei- und zweiwertiges Eisen, dreiwertiges Thallium, vierwertiges Cer, dreiwertiges Gold und Platinchlorwasserstoffsäure stören, Mangan nur dann, wenn es in großen Mengen vorliegt. Silber fällt man vorher als Silberchlorid. Eisen wird durch Alkalifluoride in Komplexionen übergeführt, die auf Tolidin nicht mehr einwirken. Wenn Verdacht auf Mangan besteht, macht man einen Parallelversuch mit einer gesättigten Mangansulfatlösung. Die anderen störenden Kationen lassen sich beseitigen, indem man 0,2—0,5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung mit 0,3 *ccm* Wismutamalgam und 3 bis 4 Tropfen 0,5 n-Schwefelsäure versetzt. Man schüttelt in einem Mikroprobierglas um und reduziert so $Tl^{\cdots}$ zu $Tl^{\cdot}$, $Ce^{\cdots\cdot}$ zu $Ce^{\cdots}$, $Au^{\cdots}$, $PtCl_6''$ und $Hg^{\cdot}$ zu den Metallen und $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$. Man filtriert die Lösung ab (oder zentrifugiert), oxydiert das einwertige Kupfer mit einem Tropfen Eisenammonalaunlösung (10%ig), setzt Natriumfluorid und Natriumacetat zu und prüft auf Kupfer. Zweiwertiges Zinn muß in vierwertiges übergeführt werden; alle anderen noch vorhandenen Kationen stören die Reaktion nicht.

Um Kupfer neben allen anderen Kationen nachzuweisen, fällt L. M. Kuhlberg[1]) das Kupfer mit Zinn aus. Die Analysenlösung wird mit Salzsäure stark angesäuert und mit Zinngranalien gekocht. Man gießt die Lösung ab, wäscht das Zinn aus und kocht mit verdünnter Salpetersäure aus. Die entstandene Lösung wird wieder abgegossen, mit gesättigter Natriumfluoridlösung versetzt, um das Eisen in eine Komplexverbindung überzuführen, und außerdem wird ein Zusatz von Zinksulfat und Ammoniumquecksilberrhodanid zugegeben. Wenn Kupfer zugegen ist, entsteht ein lilaroter Niederschlag (eine Doppelverbindung von Zinkquecksilberrhodanid und Kupferquecksilberrhodanid, die an überschüssigem Zinkquecksilberrhodanid adsorbiert ist). Silber-Ionen und QuecksilberI-Ionen werden vor der Reduktion als Chloride entfernt, QuecksilberII-salze werden reduziert und so auch als Kalomel abgetrennt.

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1079 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4042 (1936).

Das Verfahren eignet sich dazu, sehr kleine Kupfermengen nachzuweisen. Von Kobalt läßt sich z. B. ein Gehalt von 0,001% Kupfer abtrennen und sonst eine Menge von 0,1 γ Kupfer bei einer Verdünnung von 1:1000000 nachweisen. So ist dieses Verfahren auch in der Mikroanalyse anwendbar.

Wenn man Kupfer in Erzen und Gesteinen colorimetrisch ermitteln will, muß man zum Vergleich Standardlösungen heranziehen, deren Haltbarkeit nicht gewährleistet ist. Man hat diesen Übelstand vermeiden wollen, indem man photoelektrische Colorimeter und geeignete Lichtfilter anwendete. J. P. Mehlig[1]) hat sich wieder mit der Frage befaßt, wie man sich am besten von der Vergleichslösung unabhängig machen kann. Er vergleicht den Anteil des durchgelassenen Lichts von einer bestimmten Wellenlänge mit der Stärke des einfallenden Lichts und entnimmt aus einer Eichkurve den Kupfergehalt, der zu dem für die Lichtschwächung gefundenen Prozentsatz gehört. Es ist nachgewiesen, daß das Beersche Gesetz bei ammoniakalischen Kupferlösungen bis zu einem Gehalt von 1 g in 1 l gilt. Unter dieser Voraussetzung gilt folgende Formel

$$I = I_0 \cdot 10^{-elc}$$

(I Intensität des durchgelassenen, I_0 die des einfallenden Lichts, e die Molekularextinktion, l die Länge des Lichtwegs in der Flüssigkeit, c die Konzentration).

$$\text{Daraus folgt } \log \frac{I_0}{I} = e\,l\,c.$$

Das Verhältnis $\frac{I_0}{I}$ wird mit einem Spektralphotometer bestimmt, e durch Messungen an einer Kupferlösung von bekanntem Gehalt (oder besser als Mittelwert, der mit Lösungen von verschiedener Konzentration festgestellt wird). Die Eichlösungen bereitet man aus einem genau analysierten Kupferdraht, indem man passende Einwagen in Salpetersäure löst, die Lösung mit Schwefelsäure abraucht, mit Wasser verdünnt und ammoniakalisch macht. Die Lichtdurchlässigkeit dieser Lösungen hängt vom Kupfergehalt und vom Ammoniakgehalt ab, weil auch dieses im sichtbaren Teil des Spektrums stärker absorbiert als Wasser. Man muß also als Intensität des einfallenden Lichts entweder diejenige Lichtintensität nehmen, die aus einer reinen (kupferfreien) Ammoniaklösung von gleicher Konzentration austritt, oder man mißt einfacher die Lichtabsorption, die durch Kupfer und Ammoniak verursacht wird, entfärbt die Lösung mit Kaliumcyanid und stellt die Restabsorption (durch den Ammoniakgehalt) fest. Wenn man diese von der ursprünglichen Lichtstärke abzieht, hat man den berichtigten Wert, der in die oben gegebene Formel für I_0 einzusetzen ist. Der Verfasser wendet sein Verfahren bei der Untersuchung von Erzen und Gesteinen an. Er löst die Proben, scheidet Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumhydroxyd ab und filtriert. Diese Niederschläge werden aufgelöst und wieder gefällt; die Filtrate werden vereinigt, auf ein bestimmtes Volumen und einen bestimmten NH_3-Gehalt gebracht und spektralphotometrisch geprüft, wieviel Licht sie bei den Wellenlängen 570 mμ, 580 mμ und 590 mμ durchlassen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 387 (1935).

(Werte A). Man entfärbt mit Kaliumcyanid und mißt wieder die durchgehenden Lichtmengen bei den gleichen Wellenlängen (Werte B). Aus der prozentualen Lichtdurchlässigkeit $\frac{A}{B} \cdot 100$ und der Eichkurve bestimmt man den Kupfergehalt, der sich für jede Wellenlänge ergibt, und bildet dann einen Mittelwert. Die Einwagen sollen bei einem Gehalt von weniger als 5% Kupfer 1 *g*, bei 5—10% 0,5 *g*, bei mehr als 10% 0,25 *g* betragen. Es ist bequemer, Kieselsäure, Eisen und Aluminium doppelt zu fällen, als das Kupfer nach Low abzutrennen. Selbst wenn 25—35% Eisen- und Aluminiumoxyd auf diese Weise entfernt werden, gehen höchstens 0,04% Kupfer mit dem Niederschlag verloren. Ist Blei vorhanden, dann kann man es mit Schwefelsäure abtrennen. Nickel und Kobalt stören, weil sie auch in ammoniakalischen Lösungen gefärbte Komplexverbindungen geben. Die angegebenen Wellenlängen sind am günstigsten; bei anderen bekommt man schlechtere Ergebnisse. Die Fehler wachsen etwas bei höheren Kupfergehalten, betragen aber beispielsweise bei einem Gehalt von 21,6% nur 0,06% (auf das Mittel der einzelnen Werte bezogen). Man ist bei dieser Arbeitsweise unabhängig von der Haltbarkeit einer Vergleichslösung, vermeidet die Einstellfehler, die durch den Gebrauch des Auges verursacht werden können, und erhält genauere Werte. Man braucht kein Lichtfilter, aber einen sehr teuren Apparat.

J. Golse[1]) benutzt die Tatsache, daß schon geringe Kupfermengen als Komplexverbindung Cu $ZnHg(SCN)_4$ gefällt werden und die farblose Zinkverbindung mehr oder weniger violett anfärben, um durch einen Farbvergleich die vorhandene Kupfermenge zu ermitteln. Man muß nur dafür sorgen, daß die Grundmasse, die Zinkverbindung Zn $Hg(SCN)_4$, in gleicher Menge vorhanden ist. Man benutzt zum Vergleich Kupfersulfatlösungen mit 0,001, 0,002, 0,004—0,020 *mg* Kupfer, dampft sie ein und gibt 1 *ccm* der gleichen Zinklösung und 1 *ccm* Lösung von Ammoniumquecksilberrhodanid $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ hinzu. Dann spült man mit je 3 *ccm* der Fällungslösung in Vergleichsröhrchen von 8—10 *mm* Durchmesser, schüttelt gut um, läßt absitzen und vergleicht die Farbe der Niederschläge. 0,001 *mg* Kupfer färben den Zinkniederschlag schon merklich an. Die Reagenslösung wird mit dem Zinkkomplex gesättigt. Man stellt zwei Ausgangslösungen her: Eine Zinklösung A mit 14,40 *g* krystallisiertem Zinksulfat in 1000 *ccm* Wasser, eine Ammoniumquecksilberrhodanidlösung B mit 13,58 *g* Sublimat und 15,22 *g* Ammoniumrhodanid in 1000 *ccm* Wasser. Um die oben erwähnte Zinklösung herzustellen, mischt man 50 *ccm* der beschriebenen Lösung A und 100 *ccm* der reinen Doppelrhodanidlösung B und verdünnt auf 200 *ccm*. Die für den Versuch notwendige Komplexsalzlösung mischt man aus 20 *ccm* reiner Zinksulfatlösung A und 100 *ccm* reiner Ammoniumquecksilberrhodanidlösung B. Von diesen beiden Mischungen verwendet man je 1 *ccm*, wie oben erwähnt. Wenn größere Kupfermengen vorliegen, muß man die farbige Kupferverbindung in einer größeren Menge der Zink-

[1]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **71**, 16 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2428 (1933).

verbindung verteilen und größere Röhrchen zum Vergleich benutzen (15 *ccm* Inhalt). Man setzt zu den Vergleichsproben mit 0,005, 0,010 bis 0,050 *mg* Kupfer je 5 *ccm* der Zinklösung (statt 1 *ccm*), um damit zu fällen und in das Vergleichsröhrchen zu spülen.

Im Anschluß an diese Untersuchung sei kurz hingewiesen auf eine Arbeit von Deodata Krüger, W. Büssem und E. Tschirch[1]), die sich mit den farbigen Niederschlägen von KupferI-rhodanid befaßt haben. Diese entstehen, wenn in den Kupferlösungen Jod-Ionen zugegen sind. Die Verfasser haben röntgenographisch und krystallographisch untersucht, welchen Einfluß die Adsorption des Jods und polymorphe Umwandlungen auf die Farbe des Niederschlags haben.

J. Mironoff[2]) hat festgestellt, mit welchen Oximen sich Nickel und Kupfer am besten fällen lassen, wenn man die Niederschläge oxydimetrisch bestimmen will. Das Verfahren beruht darauf, daß man die Oxime verseift, das gebildete Hydroxylamin mit dreiwertigem Eisen oxydiert und mit Permanganat feststellt, wieviel zweiwertiges Eisen entstanden ist. Man kann Nickel ausfällen mit einer alkoholischen 2%igen Lösung von Phenylglyoxim, indem man eine sehr schwach saure Lösung bei Zimmertemperatur tropfenweise mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag ist dunkelrot. Diacetylmonoxim (4% in 25%igem Alkohol) und Diphenylglyoxim geben einen Niederschlag von Dimethylglyoximnickel. Um Kupfer zu fällen, benutzt der Verfasser Benzoinoxim und eine schwach essig- oder weinsaure Lösung von Kupfer. Nach dem Zusatz von Ammoniak fällt ein grüner Niederschlag aus. Man kann die Kupfermenge wieder oxydimetrisch ermitteln, muß aber das Benzoin abfiltrieren, das entsteht, wenn man verseift. Die Farbe schlägt bei dieser Titration nicht so scharf um wie bei den anderen Oximen. H. Hölemann.

Elementarer Schwefel. Man kann technische Schwefelsorten analysieren, indem man entweder Schwefel und Bitumen mit Schwefelkohlenstoff auszieht, den Schwefelkohlenstoff abdampft und im Rückstand das Bitumen mit konz. Schwefelsäure zerstört oder den Schwefel bei 200—220° abdestilliert, den Rückstand glüht und die Asche bestimmt. S. Vinti[3]) hat gefunden, daß das zweite Arbeitsverfahren stets niedrigere Gehalte für die Asche und höhere Schwefelwerte ergibt. Er führt das darauf zurück, daß sich beim Abdestillieren des Schwefels auch Bitumen verflüchtigt bezw. umwandelt und daß Calciumcarbonat in Oxyd und Gips in Anhydrit übergeht, wenn der Rest geglüht wird. Deshalb empfiehlt der Verfasser die Extraktionsmethode.

Th. Mc Lachlan und D. M. Matthews[4]) benutzen das Verfahren von H. R. Fleck und A. M. Ward[5]), um elementaren Schwefel zu bestimmen. Man bringt eine Probe, deren Gehalt etwa 0,1 *g* Schwefel entspricht, mit 2 *g* krystallisiertem Natriumsulfit und 30—40 *ccm* Wasser

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 1601 (1936). — [2]) Bull. Soc. chim. Belg. **45**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3874 (1936). — [3]) Annali Chim. Appl. **23**, 573 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3496 (1934). — [4]) Analyst **60**, 610 (1935). — [5]) Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **7**, 179 (1934); vergl. diese Ztschrft. **109**, 240 (1937).

in einen Erlenmeyerkolben, der durch Schliff mit einem Rückflußkühler verbunden ist. Man erhitzt, bis aller Schwefel als Thiosulfat gebunden ist, macht das Sulfit unwirksam, indem man Formalin und Essigsäure zusetzt, und titriert mit Jodlösung. Bei Proben von Salben bekommt man nach dieser Arbeitsweise niedrigere Werte, als wenn man den Schwefel als Sulfat bestimmt. Das liegt vor allem daran, daß man in diesen Fällen einen größeren Überschuß von Sulfit (unter Umständen mehr als 4 *g*) anwenden muß, um allen Schwefel zu lösen. Aber auch nach dieser Verbesserung kann sich noch Schwefel verflüchtigen und im Kühler abscheiden, aus dem er mit Schwefelkohlenstoff entfernt werden muß. Außerdem kann sich der Schwefel mit anderen Bestandteilen der Salben verbunden haben. Um ein vollständiges analytisches Bild zu bekommen, muß man deshalb nach der Ansicht von Mc Lachlan und Matthews den ganzen vorhandenen Schwefel und nicht nur den elementaren ermitteln. H. Hölemann.

Schwefel in metallurgischen Produkten. Um geringe Mengen Schwefel in Eisen, Chrom, Nickel und Molybdän zu bestimmen, sind nach der Ansicht von H. A. Kar[1]) Verfahren ungeeignet, bei denen die Proben in Salzsäure gelöst werden, um Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Kar begründet diese Ansicht damit, daß Kohlenstoff, Molybdän und Kupfer die völlige Austreibung des Schwefels verhindern und unlösliche Legierungen und Verbindungen nicht so behandelt werden können. Die Reduktion mit Wasserstoff liefert nach den Erfahrungen des Verfassers auch keine sicheren Werte. Die dritte Möglichkeit, den Schwefel mit konz. Salpetersäure zu oxydieren, die Nitrate zu entfernen und das gebildete Sulfat-Ion als Bariumsulfat auszufällen, ist zeitraubend und ebenfalls undurchführbar, wenn die Proben unlöslich sind. Man darf auch nicht mit verdünnter Salpetersäure oder mit Königswasser lösen, weil dadurch Verluste an Schwefel entstehen können. Der Verfasser verbrennt deshalb im Sauerstoffstrom. Er benutzt einen Ofen, wie er für die Kohlenstoffbestimmungen üblich ist, und ein Sillimanitrohr, das innerhalb des Ofens nach unten umgebogen ist. Er entnimmt den Sauerstoff einer Bombe, trocknet ihn mit konz. Schwefelsäure und in einem Trockenturm mit Askarit. In die Vorlagen kommt eine Lösung von Natriumperoxyd. Die Einwagen betragen 5 *g* bei einem Schwefelgehalt von weniger als 0,02%, 4 *g* bei 0,02—0,03%, 3 *g* bei 0,03—0,04%, 2 *g* bei 0,04—0,07%, 1 *g* für mehr als 0,07%. Die Proben werden in ein Schiffchen aus Tonerde eingewogen und dann mit 1 *g* Zinnspänen (durch ein 20 Maschen-Sieb getrieben) und etwas Aluminiumoxyd bestreut. Die Zinnspäne haben den niedrigsten Schwefelgehalt und sind deshalb am besten als Flußmittel geeignet. Das Aluminiumoxyd dient dazu, den Eisenstaub zurückzuhalten; ein Asbestpfropfen hat sich für diesen Zweck nicht bewährt. Der Ofen ist schon vorher auf 1260° angeheizt. Nach dem Einschieben der Probe verschließt man sofort das Sillimanitrohr, leitet zunächst $^1/_2$ Stde. Sauerstoff wie bei der Kohlenstoffbestimmung, anschließend 1 Stde. Preßluft hindurch, um zu spülen und

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 244 (1935).

dabei Sauerstoff zu sparen. Man entleert die Vorlagen, gibt nochmals 0,5 *g* Natriumperoxyd zur gesammelten Lösung, neutralisiert mit Salzsäure, gibt noch 1 *ccm* davon im Überschuß hinzu, kocht 10 min, filtriert und wäscht 4—5mal. Man erhält etwa 75 *ccm* Filtrat. Dazu gibt man 10—15 *ccm* Bariumchloridlösung (10%ig), rührt um, kocht 10 min, läßt absitzen, filtriert nach Zusatz von Filterpapierbrei und behandelt den Niederschlag wie üblich. Wenn der Verfasser das vielleicht durch Reduktion gebildete Bariumsulfid wieder in Sulfat überführt, setzt er etwas Flußsäure hinzu. Es ist nötig, mit den Schiffchen und der zur Analyse nötigen Zinnmenge Leerversuche durchzuführen. Kar macht noch auf folgende Punkte besonders aufmerksam: In dem gebogenen Rohr kann sich kein Schwefel absetzen. Ferner ist es unmöglich, den Schwefel wie den Kohlenstoff in 5 min zu verbrennen. Außerdem entstehen stets Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd nebeneinander; der Schwefelgehalt kann deshalb nicht jodometrisch bestimmt werden. Wasserstoffperoxyd eignet sich wegen seines Sulfatgehaltes nicht als Oxydationsmittel. Um Reihenanalysen durchzuführen, baut der Verfasser 4—5 Rohre in einen Ofen ein. Der Bogen des Rohres muß so hoch erhitzt werden wie die Mitte. Um den Schwefel in Ferrolegierungen, besonders in solchen mit hohem Kohlenstoffgehalt, zu bestimmen, gibt man besser 2—3 *g* Zinn hinzu und leitet 2 Stdn. Sauerstoff und Luft hindurch.

B. L. Clarke, L. A. Wooten und C. H. Pottenger[1]) ziehen es vor, den Schwefel von ferromagnetischen Legierungen im Wasserstoffstrom zu verflüchtigen und den gebildeten Schwefelwasserstoff in ammoniakalische Cadmiumnitratlösung einzuleiten. Das gebildete Cadmiumsulfid kann entweder jodometrisch oder über Silbersulfid durch eine Volhardsche Silbertitration bestimmt werden. Im elektrischen Ofen (Heizbereich 1100—1200°) liegt ein Sillimanitrohr, das an einer Seite ausgezogen und mit der Zuleitung für Wasserstoff und Stickstoff verbunden ist. Der Wasserstoff und der Stickstoff werden mit einer 5%igen Silbernitratlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch Leerversuche muß man feststellen, daß keine flüchtigen Schwefelverbindungen aus der Apparatur allein in die Vorlage abgegeben werden. Um die Analyse auszuführen, heizt man das Rohr auf 1100° an, spült währenddessen (zwischen zwei Versuchen mindestens 3 min), schiebt die Probe im Alundumschiffchen ein, läßt weiter 1—2 min lang Stickstoff ausströmen, verbindet mit dem Absorptionsgefäß und erhitzt 1 Stde. im Wasserstoffstrom auf 1100—1200°. Das Cadmiumsulfid soll vor Sonnenlicht geschützt werden. Dann kann man in zweierlei Weise fortfahren. 1. Man trägt 10 *ccm* 0,03 n-Silbernitratlösung, dann 10 *ccm* Ammoniak unter Umrühren in die Vorlage ein, läßt 20 min stehen, filtriert in ein 400 *ccm*-Becherglas und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak aus. In das Filtrat gibt man 4 *ccm* von einer gesättigten Lösung von Eisenammonalaun, dazu so viel Salpetersäure, daß das Eisenhydroxyd sich löst, und titriert das überschüssige Silber mit einer eingestellten, etwa 0,03 n-Lösung von Natriumrhodanid zurück.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 242 (1935).

Beim 2. Verfahren bringt man den Inhalt der Vorlage vollständig in eine Flasche mit Schliffstopfen und versetzt mit 10 *ccm* Bromat-Jodid-Gemisch (0,02 n-Bromatlösung und 5 *g* Jodid) und 15 *ccm* konz. Salzsäure. Man verdünnt auf 250 *ccm*, verschließt, schüttelt 2 min und titriert das freie Jod mit einer 0,02 n-Thiosulfatlösung zurück. Aus den Leerversuchen müssen die nötigen Korrekturwerte bekannt sein. Beide Arbeitsweisen geben gleichwertige Resultate. Von ferromagnetischen Legierungen müssen genügend weit zerkleinerte Proben (durch ein Netz von 40 Maschen gesiebt) benutzt werden, sonst bleibt ein Teil des Schwefels im Schiffchen zurück. In 30 min sind rund 99% des vorhandenen Schwefels ausgetrieben. Die Werte zeigen gute Übereinstimmung mit denen, die bei säurelöslichen Legierungen nach dem nassen Schwefelwasserstoffverfahren erhalten werden. Sie sind gut reproduzierbar und weisen keine einseitige Abweichung vom Sollwert auf. Wenn man 10 *g* Einwage verwendet, betragen die Fehler $\pm$ 0,001% bei einem Schwefelgehalt zwischen 0,005 und 0,02%.

Ch. O. Geyer und F. W. Scott[1]) benutzen zum Auffangen des Schwefelwasserstoffs eine Lösung von Cadmiumchlorid, die höchstens 30° warm sein soll. Wenn die Lösung wärmer ist, fallen die Schwefelwerte höher aus. Das Cadmiumsulfid wird mit Jodid-Jodat-Lösung oxydiert. Man stellt diese her, indem man 2,4 *g* Kaliumjodat, 24 *g* Kaliumjodid und 2,4 *g* Natriumcarbonat in 200 *ccm* heißem Wasser löst, abkühlt und auf 2 *l* verdünnt. Man stellt die Lösung mit einem Normalstahl so ein, daß 1 *ccm* 0,01% entspricht, wenn man 5 *g* einwägt. Unter der Bedingung, daß man Probe und Normalstahl gleich behandelt, darf die Abweichung in den Analysenwerten höchstens 0,002% S betragen.

C. Holthaus[2]) hat einen Bericht über die Schwefelbestimmung in Ferrolegierungen erstattet, in dem das Äther-, das Entwicklungs-, das Verbrennungs- und das Aufschlußverfahren miteinander verglichen werden. Der Verfasser hat angegeben, wie weit die einzelnen Methoden bei den folgenden Ferrolegierungen anwendbar sind: Spiegeleisen und Ferromangan, Ferrophosphor, Ferrovanadin, Ferromolybdän, Ferrowolfram, Ferrotitan, Ferrochrom mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt, Ferrosilicium mit verschiedenem Siliciumgehalt, Ferrozirkon-Silicium, Ferrosilico-Aluminium und Calcium-Silicium. Die Vorschriften für die allgemeinen Verfahren, die nötigen Abänderungen bei einzelnen Stoffen und die Anwendungsbereiche muß man aus dem umfangreichen Bericht von Holthaus entnehmen.

Um Schwefel in gerösteten Materialien (Pyrit, Schlacken, Rückständen aus Zinkkonzentraten) zu bestimmen, erhitzt A. F. Evans[3]) im Luftstrom mit Hilfe eines elektrischen Ofens. Der Schwefel soll als Dioxyd und Trioxyd entweichen und in Alkalilauge aufgefangen werden.

---

[1]) Chemist-Analyst **23**, Nr. 2, 4 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 287 (1934). — [2]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **8**, 349 (1935). — [3]) Chem. Eng. Min. Rev. **26**, 426 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3282 (1934).

Wenn man den Alkaliüberschuß zurücktitriert, hat man ein Maß für den Schwefelgehalt. Nähere Einzelheiten über die Apparaturen und die erreichbare Genauigkeit findet man in der Originalarbeit. R. N. Golowaty und P. S. Sawjalow[1]) bestimmen den Schwefelgehalt in Hochofenschlacken, indem sie das Calciumsulfid mit Salzsäure zersetzen und den gebildeten Schwefelwasserstoff jodometrisch ermitteln.

H. Hölemann.

Freie Schwefelsäure. F. W. Scott[2]) benutzt die bekannte Jodid-Jodatreaktion[3]), um geringe Mengen freier Schwefelsäure und damit indirekt auch Ammoniak zu bestimmen. Um die freie Schwefelsäure neben Kupfersalzen (z. B. in Elektrolyten bei der Kupferelektrolyse) zu bestimmen, titriert Julja G. Titowa[4]) die freie Säure mit Natronlauge, bis eine bleibende Trübung von Kupferhydroxyd entsteht, oder gibt einen Überschuß von Natronlauge zu, filtriert den Kupferniederschlag ab und bestimmt das Kupfer und den Überschuß an Natronlauge. Die zweite Arbeitsweise erfordert einen größeren Zeitaufwand. M. Günthel[5]) hat die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Verfahren kritisiert, nach denen man die freie Schwefelsäure in Verchromungsbädern bestimmen soll. Er berücksichtigt bei seiner Arbeitsweise die Gegenwart von Chromsäure, Eisen, Aluminium, Kupfer, Zink, Zinn, Nickel, Thallium, Cer, Cadmium, Mangan, Calcium, Wismut und Antimon. Er versucht zu verhindern, daß basisches Chromsulfat ausgefällt wird, weil dann Kupfer und Zink mit ausfallen können. Wegen der einzelnen Arbeitsvorschriften muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die Fehler bewegen sich zwischen $+1{,}5$ und $-2{,}5\%$. H. Hölemann.

Sulfate, Sulfide und Sulfite. In wäßrigen Lösungen einfacher Sulfate ermittelt L. Sümegi[6]) den Sulfatgehalt volumetrisch, indem er eine genau gemessene Menge Bariumchlorid zusetzt, den Überschuß mit Ammoniumcarbonat ausfällt und abfiltriert. Das Bariumcarbonat wird in einem gemessenen Überschuß von n-Salzsäure gelöst und der unverbrauchte Rest der Säure mit n-Natronlauge titriert. Wenn feststeht, wieviel Säure durch das Bariumcarbonat neutralisiert worden ist, kann man dessen Menge bezw. den ursprünglichen Überschuß an Bariumchlorid berechnen und von der gesamten angewendeten Menge des Fällungsmittels abziehen. Daraus ergibt sich die vorhandene Menge Sulfat. I. S. Ssachijew[7]) hat verschiedene Verfahren, die für die Sulfatbestimmung in Sole vorgeschlagen worden sind, miteinander verglichen. Die Arbeitsweise von J. Dick[8]) liefert schnell genaue Resultate;

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 502 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3694 (1935). — [2]) Chemist-Analyst **23**, Nr. 4, 4 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**. I, 2412 (1935). — [3]) J. Petrén und A. Grabe, Stahl und Eisen **27**, 1700 (1907); vergl. diese Ztschrft. **47**, 767 (1908). — [4]) Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1277 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1408 (1935). — [5]) Metallwaren-Ind. Galvanotechn. **33**, 139 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3818 (1935). — [6]) Magyar chem. Folyóirat **39**, 180 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3088 (1934). — [7]) Chem.-Pharmaz. Ind. (russ.) 1934, Nr. 5. S. 32; durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 81 (1935). — [8]) Diese Ztschrft. **77**, 352 (1929); **82**, 401 (1931).

man muß zu diesem Zweck den Niederschlag in heißer Luft trocknen. Wenn organische Stoffe und größere Mengen Calcium-, EisenIII- und Aluminium-Ionen abwesend sind, kann man auch mit Bleinitratlösung und Kaliumjodid als Indikator titrieren. Das Verfahren von Z. Mindalew[1]) gibt zwar auch schnell, dafür aber weniger genaue Werte. Man muß dabei stets genau gleiche Bedingungen einhalten.

Nach dem Vorschlag von N. A. Tananajew und D. N. Kiladse[2]) soll man die Lösungen, in denen geringe Mengen von Sulfaten zu bestimmen sind, zur Trockne dampfen, wenn man Silicate analysiert. Man zersetzt wie üblich mit Säure oder schließt mit Natrium-Kalium-carbonat auf, scheidet die Kieselsäure ab, versetzt das Filtrat mit Bariumchlorid und dampft ein. Dann befeuchtet man den Rückstand mit 1 *ccm* Salzsäure (1:10), fügt 25 *ccm* heißes Wasser zu, rührt um und filtriert das Bariumsulfat.

Um Natriumsulfid mit Kaliumferricyanid zu titrieren, ändern A. A. Wassiljew und M. E. Schub[3]) das übliche Verfahren folgendermaßen ab: Man titriert zunächst mit Kaliumferricyanid wie gewöhnlich. Bei der endgültigen Bestimmung gibt man zuerst die vorher ermittelte Menge Kaliumferricyanidlösung in den Kolben, setzt nacheinander Wasser, Natronlauge, die zu untersuchende Natriumsulfidlösung und Nitroprussidnatrium zu und titriert mit der gleichen Kaliumferricyanidlösung zu Ende. Während bei der gewöhnlichen Titration meist 0,5—2% zu wenig gefunden werden, liegen die Werte bei der vorgeschlagenen Arbeitsweise nur um 0,1—0,3% niedriger als bei der jodometrischen Methode.

Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Luft bestimmt L. J. Karlsson[4]), indem er die Luftprobe von 6—10 *l* in einer entsprechend großen Flasche mit 20—25 *ccm* 0,5%igem Ammoniak (für die Schwefeldioxydbestimmung) oder mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd versetzt und 24 Stdn. stehen läßt. Man füllt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen auf, entnimmt einen entsprechenden Teil, dampft ein, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und kann dann mit Chromsäure colorimetrieren. Wenn man 6—10 *l* verwendet, kann man noch 0,005 *mg* Schwefeldioxyd in 1 *l* Luft bestimmen.

Sulfit weist S. Rudnitzki[5]) nach, indem er die Lösung gegen Phenolphthalein neutralisiert, etwas von einer verdünnten Lösung von Eichen- oder Valoneagerbstoff und anschließend einige Tropfen einer 5%igen Kaliumchromatlösung sowie einen Überschuß von Kaliumferrocyanidlösung zusetzt. Statt der letztgenannten beiden Lösungen kann man auch einige Tropfen einer 0,2%igen Kaliumferricyanidlösung anwenden. Sulfit-Ionen verraten sich durch eine rote oder blauviolette

[1]) Diese Ztschrft. **75**, 392 (1928). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1508 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1922 (1935). — [3]) Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 988 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3624 (1934). — [4]) Ukrain. Chem. Journ. **9**, 312 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3133 (1935). — [5]) Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 402 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 559 (1935).

Färbung, auch wenn Thiosulfat-Ionen oder andere der gewöhnlich vorkommenden Anionen zugegen sind. Schwermetalle und Cyan-Ionen stören bei der Reaktion. Man kann mit Kaliumferricyanid 0,05 *mg* Sulfit in 100 *ccm*, mit Kaliumferrocyanid und Chromat 0,2 *mg* in 100 *ccm* auffinden. H. Hölemann.

Phosphor, Phosphat, Hypophosphit. Um Phosphor in rostfreiem Stahl zu bestimmen, lösen Ch. D. Susano und J. H. Barnett jr.[1]) die Proben in Überchlorsäure. Diese Säure stört nicht, wenn man das gebildete Phosphat als Ammoniumphosphormolybdat ausfällt und diese Verbindung alkalimetrisch bestimmt. Führt man die Oxydation mit 50%iger Überchlorsäure durch, dann können bis zu 15% des vorhandenen Phosphors verloren gehen. Deshalb soll die Mindestkonzentration der Überchlorsäure 60% betragen. Überchlorsäure eignet sich auch in der Erzanalyse, um die Chloride zu entfernen, nachdem man die Kieselsäure abgeschieden hat. Durch ihren Gebrauch wird die Analysendauer auf weniger als die Hälfte verkürzt. Die Kosten sind allerdings etwas höher. Von rostfreiem Stahl bringen die Verfasser 2 *g* in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben und erwärmen mit 20 *ccm* der angegebenen Säure. Man kocht die tiefrote bis braune Lösung noch 30 min. Dann kühlt man ab, verdünnt auf 100 *ccm* und gibt soviel Ammoniak (D 0,90) hinzu, daß ein schwacher Niederschlag entsteht. Dazu sind rund 12,5 *ccm* nötig. Den Niederschlag löst man in 20—25 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) und reduziert mit 1—5 *ccm* Ammoniumbisulfitlösung (1:10) das sechswertige Chrom und das fünfwertige Vanadin, entfernt etwaiges Chlor oder Stickoxyd durch Kochen und kühlt langsam ab. Nachdem man mit 50 *ccm* Ammoniummolybdatlösung gefällt hat, rührt man 5 min und läßt 2 Stdn. absitzen. Man filtriert, wäscht den Niederschlag zuerst mit 2%iger Salpetersäure 5—10mal, um Eisen zu entfernen, dann mit Kaliumnitratlösung, bis das Filtrat gegen Lackmus neutral reagiert. Man bringt das Filter samt Niederschlag in das ursprüngliche Fällungsgefäß, schwemmt in 50 *ccm* Wasser auf, gibt 8 Tropfen Phenolphthalein-Lösung hinzu, löst in einer gemessenen Menge von eingestellter Natronlauge und titriert mit Salzsäure zurück. Verwendet man eine 0,149 n-Natronlauge, dann entspricht ein Verbrauch von 1 *ccm* Natronlauge einem Gehalt von 0,01% P in 2 *g* Einwage. Vanadin stört nicht, falls es nur in Mengen von höchstens 0,25% vorliegt und vor der Fällung reduziert wird. Sonst fallen die Phosphorwerte zu hoch aus. Nach dieser Arbeitsweise stört auch Silicium nicht. Zieht man es vor, die Phosphorsäure gewichtsanalytisch zu bestimmen, dann muß man die Kieselsäure entfernen. Die im Vakuum destillierte Überchlorsäure ist frei von Phosphorverbindungen. Das Verfahren eignet sich auch für gewöhnliche Kohlenstoffstähle und für Eisen mit hohem Phosphorgehalt. Es bietet aber keine Vorteile, wenn die zu untersuchenden Stoffe in Salpetersäure löslich sind. Die Abweichungen vom Sollwert entsprechen höchstens einigen Tausendstel Prozent Phosphor.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 183 (1936).

L. J. Curtman und Th. B. Grennslade[1]) haben untersucht, wie man am leichtesten Phosphat-Ion im qualitativen Analysengang entfernen kann. Sie haben die Abtrennung mit Zinn, mit Eisenchlorid und mit Zirkonoxychlorid miteinander verglichen, indem sie Nickel-, Eisen-, Barium- und Magnesium-Ionen zugesetzt und festgestellt haben, wieviel von den Kationen mit dem Phosphatniederschlag verloren geht, wieviel Phosphat in Lösung bleibt und wie groß der Arbeits- und Zeitaufwand bei jedem Verfahren ist. Bei der Abscheidung mit Zinnsäure muß darauf geachtet werden, daß die Lösung keine Chlor-Ionen, sondern nur noch Nitrat-Ionen enthält. Das Zirkonoxychlorid fällt in salzsauren Lösungen, die etwa 0,3 n sind, alles Phosphat aus; der Überschuß des Fällungsmittels wird mit Ammoniak als Hydroxyd entfernt. Mit Eisenchlorid und mit Zirkonoxychlorid wird die Phosphorsäure völlig abgetrennt, nach dem Zinnverfahren nur, wenn man einen großen Überschuß an Zinn anwendet. Nickel wird bei höheren Konzentrationen etwas von dem Eisenniederschlag aufgenommen. Eisen geht beim Zinnverfahren fast völlig verloren, beim Zirkonverfahren in kleiner konstanter Menge. Barium und Magnesium werden um so mehr vom Zinn-Niederschlag festgehalten, je höher ihre Konzentration ist. Auch beim Eisenverfahren sind die Verluste an diesen Ionen sehr groß. Mit Zirkonphosphat fallen diese Kationen nicht aus. Der Überschuß an den Fällungsmitteln läßt sich bei allen Verfahren völlig entfernen. Die größten Schwierigkeiten treten in dieser Hinsicht beim Eisenverfahren auf, wo kolloidales basisches Acetat sich nicht abtrennen läßt. Das überschüssige Zirkon findet man wieder, wenn man mit Ammoniak Eisen und Mangan fällt. Der Zeitaufwand beträgt nach den Erfahrungen der Verfasser beim Zinnverfahren etwa 40 min, beim Eisenverfahren etwa 45 min und beim Zirkonverfahren etwa 30 min. Die einzelnen Arbeitsweisen haben folgende Nachteile: Beim Zinnverfahren ist das Eindampfen lästig und zeitraubend, außerdem gefährlich, weil die Lösung beim Kochen stößt. Beim Eisenverfahren bekommt man eine große Flüssigkeitsmenge und beim Zirkonverfahren ist das Entfernen des Überschusses unbequem. Weil die Zinn- und die Eisenmethode Verluste an Kationen mit sich bringen, außerdem langwieriger und umständlicher sind, empfehlen die Verfasser, Zirkonoxychlorid für die Abtrennung zu benutzen.

Hypophosphite. Wenn man Hypophosphite mit Kaliumpermanganat titriert, scheidet sich leicht Mangandioxyd aus, das sich beim Zurücktitrieren mit Oxalsäure nur langsam wieder löst. Um diese Verzögerung zu vermeiden, setzt L. Martini[2]) zu der heißen Lösung sofort einen Überschuß an 0,1 n-Oxalsäure zu, nachdem der Farbumschlag mit Permanganat aufgetreten ist. Der Überschuß muß so groß sein, daß sich der ganze Niederschlag löst. Dann kann man die überschüssige Oxalsäure sofort mit Permanganat titrieren. Die Lösungen sollen mit Schwefelsäure im Verhältnis 1:5 angesäuert sein. Außerdem hat der

[1]) Journ. chem. Education **13**, 238 (1936). — [2]) Annali Chim. appl. **25**, 525 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3546 (1936).

Verfasser festgestellt, daß man das wasserhaltige Natriumhypophosphit nicht völlig durch Erhitzen entwässern kann, ohne daß es sich zersetzt.

H. Hölemann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker. W. Dehio.

Literatur. Schweizerischer Verein analytischer Chemiker, Schweizerisches Lebensmittelbuch. Methoden für die Untersuchung und Beurteilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. 4. Auflage, 471 Seiten. Verlag von Zimmermann & Cie. A. G., Bern 1937. Preis Fr. 30.—.

Das Schweizerische Lebensmittelbuch, dessen erste beide Auflagen an dieser Stelle[1]) besprochen worden sind, liegt jetzt in der vierten, im Auftrag des Eidgenössischen Departements des Innern bearbeiteten Auflage vor. Es ist seiner Anlage nach ein Methodenbuch. Dementsprechend bringt es keine Definitionen, keine Methoden zur Gewinnung und Herstellung von Lebensmitteln und auch, abgesehen von Trinkwasser, keine Vorschriften für die Probeentnahme. Auch Beurteilungsnormen sind nur dann aufgenommen worden, wenn sie nicht in der schweizerischen Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 26. Mai 1936 schon enthalten sind. Diese Verordnung ist dem Lebensmittelbuch als Sonderdruck beigegeben.

Durch die Abschnitte über Pektin, Kellerbehandlungsmittel, Konservierungsmittel, Tabak und Tabakerzeugnisse ist der Inhalt des Buches bereichert worden. Dafür ist der Abschnitt „Luft" fortgefallen.

Das Schweizerische Lebensmittelbuch ist natürlich in erster Linie für die Schweizer Fachgenossen bestimmt, aber auch der deutsche Lebensmittelchemiker wird das sehr sorgfältig bearbeitete Buch gern zur Hand nehmen und manche Anregung für seine Arbeiten darin finden.

G. Lebbin, Die Färbung der Lebensmittel und sonstige Farbveränderungen. 173 Seiten. A. Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig 1937. Preis geb. RM. 6.—.

Die Frage der Färbung von Lebensmitteln beschäftigt den Lebensmittelchemiker immer wieder. Deshalb wird er das Erscheinen einer Monographie begrüßen, die die industrielle Färbung der Lebensmittel behandelt, zumal die Frage der Färbung zu den umstrittensten Problemen des Lebensmittelrechts gehört. Im allgemeinen Teil behandelt das vorliegende Büchlein, das den Band 409 von A. Hartlebens Chemisch-technischer Bibliothek bildet, die Bedeutung des Farbstoffzusatzes zu Lebensmitteln in physiologischer und in allgemein rechtlicher Beziehung, die natürlichen und die synthetischen Farbstoffe, die Giftigkeit und Ungiftigkeit der Farbstoffe, ferner chemische Färbungen (Grünen von

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **38**, 714 (1899); **46**, 339 (1907); **47**, 323 (1908).

Gemüsen, Obstfärbung durch Gase), Bleichen und Entfärben, die Verfärbungen von Lebensmitteln und schließlich Komplementärfärbungen.

Der spezielle Teil bringt einen allgemeinen Abschnitt über das Färben von Früchten und anderen Massen mit Teerfarbstoffen und einen speziellen, in dem einzelne Lebensmittel in alphabetischer Anordnung abgehandelt werden. Dieses Kapitel nimmt einen breiten Raum ein. Hier findet man beispielsweise Angaben darüber, wie die verschiedenen Früchte in der Konserven-Industrie behandelt werden, um ihnen die gewünschte Farbe zu geben oder die natürliche Farbe zu erhalten. Der Lebensmittelchemiker kann sich hier bequem über spezielle Fragen der Färbung unterrichten.

J. Koblic, Der Kaffee. Seine Zusammensetzung und Veränderung während des Röstens. Seine Bedeutung und seine Wirkungen unter besonderer Berücksichtigung des coffeinfreien Kaffees. 36 Seiten. Verlag von J. Koblic, Prag 1937. Preis geh. Kč 20.60.

Als Nr. 13 der Berichte der vom tschechoslowakischen Ministerium für öffentliche Arbeiten autorisierten Versuchs- und Kontrollstation (chemisch-analytisches Laboratorium) des beeidigten technischen Chemikers und Gerichtssachverständigen Chem. Ing. Josef Koblic ist die vorliegende Schrift über den Kaffee erschienen, die es sich zur Aufgabe macht, die Lebensmittelchemiker und Ärzte mit den Ergebnissen der Forschung über Kaffee und seine Bestandteile bekannt zu machen.

Da dem Chemiker die pharmakologischen, physiologischen und toxikologischen Arbeiten nicht immer leicht zugänglich sind, wird er gerne die kleine Schrift zur Hand nehmen, um sich über einschlägige Fragen zu orientieren. Die Literaturquellen sind angegeben, ebenso Gesetze und Patentschriften. In verschiedenen Tabellen ist die Zusammensetzung des frisch gerösteten Kaffees und des coffeinfreien Kaffee Hag, des Kakaopulvers, des Tees und der Mate sowie der in der Tschechoslowakei verwendeten Kaffeesurrogate mitgeteilt, zum Teil nach Literaturquellen, zum Teil nach eigenen Untersuchungen des Verfassers.

R. Fresenius.

Die Bedeutung der Bleizahl für Ahorn- und Rohrzucker hat P. Riou und J. Delorme[1]) beschäftigt. Die in den Vereinigten Staaten und in Kanada vielfach verwendete Methode beruht darauf, daß man 5 *g* trockene Substanz in 20 *ccm* destilliertem Wasser löst, mit 2 *ccm* basischer Bleiacetatlösung (D 1,25) versetzt, den Niederschlag zur Wägung bringt und auf 100 *g* Trockenmasse umrechnet. Der so erhaltene Wert gibt die Bleizahl an. Nachprüfungen der Verfasser für die oben genannten Zuckerarten zeigten jedoch, daß die Bleizahl infolge ihrer großen Schwankungen sich zur Reinheitsbeurteilung nicht eignet, da verschiedene Rohrzuckerarten ähnliche Bleizahlen wie Ahornzucker (1,75—7,50) liefern, während man bisher annahm, daß Rohrzucker nur unwesentliche Niederschläge liefert.

R. Strohecker.

[1]) Compt. rend. **202**, 1941 (1936).

Über den Stickstoffgehalt einzelner Gerstenkörner berichtet N. Nielsen[1]). Bei Körnern derselben Ähre beträgt der Unterschied zwischen dem stickstoffreichsten und stickstoffärmsten Korn wenigstens 16%, jedoch wurden auch Werte bis 85% beobachtet. Bei verschiedenen Ähren ist der Unterschied noch größer (31—131%). Die Trockensubstanzprozente sind dagegen sehr konstant. In Abhängigkeit von der Stellung der Körner (z. B. an der Ährenspitze oder an der Ährenbasis) konnten Regelmäßigkeiten des Stickstoffgehaltes nicht beobachtet werden.

R. Strohecker.

Mooruntersuchung. Für die Beurteilung von Moorbreien ist die Konsistenzmessung von Bedeutung. Diese führen E. Freund und E. Wachtl[2]) in der Weise aus, daß sie das Gewicht bestimmen, das nötig ist, um eine Messingkugel von 100 *g* Gewicht und 3 *cm* Durchmesser 10 *cm* weit aus dem Moorbrei herauszuziehen. Zeit und Geschwindigkeit konnten hierbei vernachlässigt werden. R. Strohecker.

Liköre. Zum Nachweis und zur Bestimmung der höheren Alkohole in Absinth-Imitationen hat Th. v. Fellenberg[3]) eine Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß die ätherischen Öle mit Salicylaldehyd und einer für die vorhandenen höheren Alkohole ungenügenden Menge konz. Schwefelsäure in Reaktion gebracht werden. Nach Entfernung der Farbstoffe und Destillation werden die höheren Alkohole nach der von Th. v. Fellenberg modifizierten Methode von A. Komarowsky[4]) colorimetrisch bestimmt. Zur Ausführung der Reaktion in Reagensgläsern hat v. Fellenberg die Mengen herabgesetzt. Durch ausführlich beschriebene Versuche konnte festgestellt werden, daß bei der ausgearbeiteten Arbeitsweise die höheren Alkohole voll erfaßt werden. Von den ätherischen Ölen bewirkte nur Kümmelöl in größeren Mengen eine Störung der Reaktion; bei den hier in Frage kommenden Konzentrationen konnte aber keine Beeinflussung der Reaktion festgestellt werden. Die Arbeitsweise selbst ist genau einzuhalten. Ebenso sind auch die angegebenen Chemikalien zu benutzen, wenn man einwandfreie Werte erhalten will.

An Reagenzien sind erforderlich: Eine 1%ige Lösung von Salicylaldehyd in 95%igem Alkohol; Schwefelsäure (1 + 1 Vol.) aus reinster konz. Schwefelsäure; 15%iger Alkohol aus Extra-Feinsprit; eine Typlösung höherer Alkohole in 15%igem Alkohol, hergestellt durch Verdünnen einer Lösung von 1‰ höheren Alkoholen in 30%igem Alkohol, bereitet nach Vorschrift des Schweizer Lebensmittelbuches und endlich Tierkohle (Knochenkohle), reinst, getrocknet (Merck).

Arbeitsweise: Man destilliert wie üblich von dem zu untersuchenden Likör den Alkohol ab und verdünnt das Destillat auf 30 Vol.-% Alkohol. 5 *ccm* des Destillates bringt man in ein Reagensglas von 18 *mm* innerem

---

[1]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg. Ser. physiol. **21**, 247 (1936). — [2]) Balneologe **3**, 373 (1936). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **27**, 292 (1936). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **50**, 521 (1911).

Durchmesser, setzt 0,5 *ccm* Salicylaldehydlösung zu und unterschichtet mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure. Man schwenkt um und läßt 15 min stehen. Die Flüssigkeit gibt man in ein kleines Kölbchen, verdünnt sie mit genau 10,2 *ccm* Wasser, setzt genau 0,1 *g* der Tierkohle zu, schüttelt kurz und filtriert durch ein Filter von 7 *cm* Durchmesser. Einen gemessenen Teil des Filtrates, z. B. 16 *ccm*, bringt man in einen 100 *ccm*-Stehkolben und destilliert rasch die Hälfte davon in einen 10 *ccm*-Präzisionsmeßcylinder. Nach guter Durchmischung bringt man 2 *ccm* des Destillats in einem Reagensglas vom oben angegebenen Durchmesser mit 1 *ccm* Salicylaldehydlösung und 6 *ccm* konz. Schwefelsäure in Reaktion und gleichzeitig in anderen Reagensgläsern einige Typlösungen folgender Konzentrationen:

15%iger Alkohol aus Extra-Feinsprit *ccm*	Typlösungen *ccm*	Entsprechend höheren Alkoholen ‰
2	—	—
1,8	0,2	0,1
1,4	0,6	0,3
1,0	1,0	0,5
—	2,0	1,0

Nach 15 min langem Stehen colorimetriert man, indem man 2 *ccm* der zu untersuchenden Lösung und ebenso 2 *ccm* derjenigen beiden Typlösungen, die der Farbstärke der zu untersuchenden Lösung am nächsten kommen, mit je 6 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1+1) verdünnt und vergleicht. Bei Gehalten von 0,3‰ und mehr verwendet man am besten ein Mikrocolorimeter. In Ermangelung eines solchen kann man aber auch die ganzen Flüssigkeitsmengen mit 20 oder 25 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1+1) verdünnen und ein gewöhnliches Colorimeter benutzen. Bei sehr niedrigen Gehalten ist die leichte Rosafärbung des Blindversuches zu berücksichtigen. Liegt die Färbung zwischen den Typen 0 und 0,1‰, so pipettiert man in einem gleichweiten Reagensglase von den beiden verdünnten Typen soviel zusammen, daß die Färbung dieselbe ist wie die der zu untersuchenden Lösung. Angenommen, die Farbe einer Mischung von 2 *ccm* Typ 0 und 3 *ccm* Typ 0,1‰ würde mit der Farbe der zu untersuchenden Lösung übereinstimmen, so wäre der Gehalt an höheren Alkoholen 0,06‰.

v. Fellenberg gibt an, daß bei dieser Arbeitsweise Carvon nicht zerstört wird, dagegen aber Thujon.

Nach einer Arbeit von J. B. Wilson[1]) erhält man bei Gegenwart von Thujon in Absinthlikören nach den bisherigen Prüfungsmethoden

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **19**, 120 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3930 (1936).

zur Bestimmung dieses Ketons erst bei Gegenwart von 5 *mg* desselben positive Reaktionen. Bei negativem Ausfall der Reaktion kann man daher nicht mit Sicherheit darauf schließen, daß die Liköre pharmakologisch bedeutungslose Mengen Thujon enthalten.

Bei der Bestimmung der höheren Alkohole nach Rose haben J. M. Clavera und F. Moreno-Martin[1]) gefunden, daß das Volumen des Chloroforms bei Anwendung von Alkohol und Methylalkohol im Verhältnis 1:1 praktisch unverändert bleibt, bei zunehmendem Gehalt an Methylalkohol aber abnimmt. Zur Vermeidung der daraus entstehenden Fehler muß man sich Kurven aus selbstbereiteten Gemischen aus Äthyl- und Methylalkohol herstellen.

Die Analysenresultate von 7 reinen Kognaken, die mit dem Birektifikator fraktioniert destilliert worden sind, veröffentlicht A. Evéquoz[2]). Der Arbeit ist eine genaue Tabelle sämtlicher Befunde beigefügt, auf die hingewiesen sei. Die einzelnen 6 Fraktionen sind auf die Intensität von Geruch und Geschmack geprüft worden, wobei hauptsächlich die für Kognak charakteristischen Geruchs- und Geschmackstoffe in den Fraktionen 4, 5 und 6 gefunden worden sind.

W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. F. Kollmann, Holz als Roh- und Werkstoff. Diese Zeitschrift erscheint einmal monatlich. Verlag von Julius Springer, Berlin 1937. Preis vierteljährlich RM. 6.—.

Die neue Zeitschrift „Holz als Roh- und Werkstoff", die F. Kollmann, der Verfasser des im vorigen Jahr erschienenen Werkes „Technologie des Holzes", herausgibt, berichtet über die Verarbeitung und Veredelung von Holz. Sie will in Originalarbeiten nicht nur die mechanisch-technologische Verarbeitung, sondern auch die chemische Technologie und die Fragen der Holzverbrennung, -verkohlung und -vergasung behandeln. Im Referatenteil soll über die in anderen Zeitschriften des In- und Auslandes erschienenen Arbeiten über Holz berichtet werden. In dem vorliegenden Heft 1/2 des 1. Jahrgangs findet sich eine Reihe technologisch wichtiger Abhandlungen, von denen z. B. die Arbeit von H. Lüers „Der heutige Stand der Holzverzuckerung" für den Chemiker von besonderem Interesse ist. Unter den Mitherausgebern findet man eine große Anzahl angesehener Forscher, z. B. K. Freudenberg, E. Hägglund, H. Mark.

In einer Zeit, in der für Deutschland das Holz als Rohstoff und Werkstoff eine ungeahnte Bedeutung erlangt hat, entspricht die neue Zeitschrift sicherlich einem Bedürfnis. R. Fresenius.

---

[1]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **34**, 507 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2035 (1936). — [2]) Mitt. Lebensmitteluners. u. Hyg. **27**, 260 (1936).

Kraftstoffe. Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffgruppen in Benzin hat J. Poljakin[1]) angegeben. Zu diesem Zweck wird eine abgewogene Benzinprobe von 0,5—1 *g* in einem U-Rohr auf Watte mittels eines Stickstoffstromes von etwa 30 *l* verdampft. Das Dampf-Stickstoff-Gemisch wird nacheinander durch eine mit Quecksilberacetatlösung gefüllte Waschflasche, in der die Olefine absorbiert werden, durch eine mit festem Phosphorpentoxyd gefüllte Vorlage zwecks Trocknung und schließlich durch einen Kaliapparat geleitet, der eine 3%ige Lösung von Silbernitrat in konz. Schwefelsäure zur Absorption der Dämpfe von Benzolkohlenwasserstoffen enthält. Beide Anteile werden durch Bestimmung der Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße ermittelt. Die restlichen Dämpfe, die aus Cycloparaffin- und Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen, werden bei 300° durch ein mit platiniertem Asbest gefülltes Rohr geleitet, in dem die Cyclohexanderivate zu Benzolkohlenwasserstoffen dehydriert werden, so daß sie nun ebenfalls analytisch wie oben bestimmt werden können, während die Pentamethylenderivate und Paraffine unverändert bleiben. Diese werden an Aktivkohle adsorbiert. Zuletzt wird zur Nachprüfung das Restgas bei 300° über Kupferoxyd geleitet; dabei wird der bei der Dehydrierung gebildete Wasserstoff zu Wasserdampf oxydiert und dieser ebenfalls gewichtsmäßig bestimmt.

Für die Bestimmung des Gehaltes von marktüblichem Benzin an aromatischen Kohlenwasserstoffen hat F. Lang[2]) nach Besprechung der bisherigen Veröffentlichungen vorgeschlagen, die Olefinkohlenwasserstoffe in einer 85%igen Schwefelsäure zu absorbieren und anschließend die Benzolkohlenwasserstoffe durch Nitrieren zu ermitteln.

Für die quantitative Bestimmung des Gehaltes von paraffinischem Benzin an Benzolkohlenwasserstoffen haben A. F. Dobrjanski und N. T. Tichonow-Dubrowski[3]) die verschiedene Löslichkeit von Pikrinsäure in diesen Flüssigkeiten herangezogen. Diese ist beispielsweise in reinem aliphatischen Benzin vom Siedepunkt 65—95° bei Raumtemperatur nur zu 0,032%, in Benzol dagegen zu 6,42% löslich. Ähnliche Unterschiede gelten für die höheren Benzinfraktionen sowie für Toluol und Xylol. Die Genauigkeit der Methode wird zu $\pm$ 0,02% angegeben.

Die Möglichkeiten der Verwendung physikalischer Konstanten zur Ermittlung der Zusammensetzung von Kraftstoffen hat M. Marder[4]) eingehend geprüft.

Die bisher verwendeten Analysenmethoden zur Untersuchung von Kraftstoffen reichen zur Beurteilung der motorischen Eigenschaften nicht aus. Schon die Erfassung der die Kraftstoffe zusammensetzenden

[1]) Petroleumind. (russ.) **28**, Nr. 8, 74 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3246 (1936). — [2]) Petroleum **32**, Nr. 8, 1; Nr. 9, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4238 (1936). — [3]) Petrol.-Ind. Azerbeidschan (russ.) **15**, Nr. 5, 84 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 253 (1936). — [4]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **11**, 1, 41, 75, 150, 182, 222 (1935).

vier wichtigsten Kohlenwasserstoffklassen der Paraffine, Ungesättigten, Naphthene und Aromaten ist schwierig. Für die motorische Bewertung muß außer den mengenmäßigen Anteilen dieser vier Hauptklassen auch ihr struktureller innerer Aufbau feststellbar sein, wie die Anzahl der Seitenketten in Paraffinen, Anzahl der Doppelbindungen in Ungesättigten usw. Der Verfasser untersuchte in Verbindung mit bekannten chemischen Abtrennungsmethoden einige physikalische Konstanten wie Dichte, Brechungsindex und Oberflächenspannung auf ihre Verwendbarkeit für die Kohlenwasserstoffanalyse. Bessere Ergebnisse werden mit den kombinierten Konstanten Molrefraktion und Molparachor erzielt. Um den durch die Unsicherheit der Molekulargewichtsbestimmung bedingten Fehler auszuschließen, werden nur die spezifischen Konstanten, nämlich die spezifische Refraktion und der spezifische Parachor verwendet. Der Parachor, eine erstmals in die Mineralölchemie eingeführte Konstante, vereinigt Oberflächenspannung und Dichte und setzt sich genau wie die Refraktion additiv aus konstanten Werten für Atome, für einfache und mehrfache Bindung, im Gegensatz zur Refraktion aber auch für Ringe, zusammen. Experimentell wird die Additivität der Parachore der einzelnen Komponenten von Kohlenwasserstoffgemischen nachgewiesen, ebenso wie die hierzu notwendige Additivität der Oberflächenspannungen. Die Ermittlung der Parachore eines Kraftstoffes vor und nach der chemischen Abtrennung einer Kohlenwasserstoffgruppe ermöglicht die Berechnung des Parachors der abgetrennten Gruppe. Der auf diese Weise gefundene Wert des Parachors gestattet mit bisher nicht erreichter Sicherheit Schlüsse auf die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgruppe. So kann in der Gruppe der Ungesättigten die mittlere Zahl der Doppelbindungen im Molekül, bei Paraffinen die mittlere Zahl der Seitenketten, bei den Naphthenen die mittlere Zahl der C-Atome im Ring und bei den Aromaten der Grad der Hydrierung und die mittlere Zahl der Ringe rechnerisch ermittelt werden. Diese Befunde sind durch Untersuchungen an künstlichen Kohlenwasserstoffgemischen bestätigt und werden in ihrer Genauigkeit nur durch Unsicherheiten bei der chemischen Abtrennung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen beeinflußt.

Die verschiedenen Verfahren, die Flüchtigkeit von Motorenbenzin aus der Destillationskurve durch Ermittlung von einem oder mehrerer Punkte auszudrücken, hat W.W. Scheumann[1]) zusammengestellt.

Für den Nachweis und die Bestimmung des Bleitetraäthyls in Treibstoffen hat B. Carli[2]) die in der Literatur vorliegenden Vorschläge erörtert. Für den qualitativen Nachweis wird die Zersetzung des Bleitetraäthyls durch Ultraviolettbestrahlung und die Reaktion des abgeschiedenen Bleioxyds mit Kaliumjodid oder Sulfiden nach H. Kiemstedt[3]) empfohlen.

[1]) Refiner natur. Gasoline Manufacturer **15**, 239 (1936); Oil Gas Journ. **34**, 238 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1655 (1936). — [2]) Annali Chim. Appl. **25**, 634 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1097 (1936). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 326 (1930).

Für die quantitative Bestimmung haben sich zwei Methoden als geeignet erwiesen.

1. 100 *ccm* des Treibstoffes werden in einem mit einem Kühler versehenen Kolben mit 0,3 *g* Jod (in festem Zustand oder in Normalbenzin gelöst) versetzt und 30 min lang auf dem Wasserbad erhitzt. Der gebildete Niederschlag von Bleijodid wird abfiltriert, mit Petroläther ausgewaschen, bis das Filtrat vollkommen wasserhell ist, und in wenigen *ccm* 2 n-Natronlauge gelöst; zu der Lösung gibt man verdünnte Schwefelsäure hinzu und wägt nach Filtration das gebildete Bleisulfat.

2. Man verfährt zunächst wie bei 1. beschrieben, verwendet als Zersetzungsmittel jedoch 2—3 *ccm* Schwefelchlorür. Es entsteht ein durch elementaren Schwefel verunreinigter Niederschlag von Bleichlorid. Dieser wird nach Abkühlen der Lösung abfiltriert, mit 2 n-Natronlauge ausgewaschen, das hierbei verbleibende Bleisulfid mit siedender 0,5 n-Salpetersäure behandelt, filtriert, die klare Bleinitratlösung von Schwefel getrennt und nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure der Bleigehalt als Bleisulfat bestimmt.

Bei Alkohol enthaltenden Kraftstoffen muß dieser vor Durchführung der Bestimmung durch Ausschütteln des Kraftstoffes mit Wasser in einem Schütteltrichter entfernt werden.

Ein Gerät zur exakten Bestimmung des Naphthalingehaltes von Motorenbenzol haben W. Zwieg und F. Kossendey[1]) beschrieben. Es besteht aus drei hintereinander geschalteten, auf $+4^0$ gekühlten Waschflaschen. Durch diese wird ein Luftstrom gesaugt. Die in dem ersten Gefäß enthaltene Benzolprobe wird verdampft. In den beiden anderen Waschflaschen befindet sich eine 0,7%ige Pikrinsäurelösung, die den Naphthalindampf als Naphthalin-Pikrinsäure-Anlagerungsverbindung bindet. Die weitere Durchführung der Bestimmung erfolgt in bekannter Weise[2]).

Einen Rückblick über die Entwicklung der Methoden zur Naphthalinbestimmung in Gasen und Kraftstoffen und ihren gegenwärtigen Stand hat ferner W. Dellmeier[3]) gegeben. Da die Arbeit nichts Neues enthält, kann auf die Originalveröffentlichung verwiesen werden.

Über die neuzeitliche Prüfung von Kraftstoffen für den schnell laufenden Fahrzeug-Diesel-Motor haben A. Hagemann und Th. Hammerich[4]) berichtet.

Da für die übrigen Daten erprobte und bewährte Prüfverfahren zur Verfügung stehen, wird im einzelnen nur auf die Frage der Filtrierbarkeit, Korrosion, Zündwilligkeit, Verkokbarkeit und Leistung an der Rauchgrenze näher eingegangen. Zu ihrer Bestimmung sind Meßverfahren in engster Anlehnung an die praktischen Verhältnisse entwickelt und nach diesen Verfahren die verschiedenartigsten Öle untersucht

[1]) Gas- und Wasserfach **78**, 602 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **102**, 433 (1935). — [3]) Chem. Ztg. **60**, 449 (1936). — [4]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **12**, 371, 499 (1936).

worden. Einzelheiten über die Versuchsdurchführung müssen, so weit sie nur wenig bekannt sind, in der Originalarbeit nachgesehen werden.

Für die Schnellbestimmung des Harzgehaltes von Benzin haben P. Woog, J. Givaudon und A. Chmelewsky[1]) ein volumetrisches Verfahren folgender Art entwickelt.

100 *ccm* Benzin werden in einem Englerkolben im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe durch Erhitzen im Ölbad auf 160° abdestilliert; der Rückstand wird mit 15 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff und mit 20 *ccm* einer mit Schwefelsäure angesäuerten 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach 3 min langem Erwärmen des Gemisches über freier Flamme unter fortwährendem Schütteln wird der Überschuß an Permanganat mit 2 *ccm* einer 25%igen Lösung von Kaliumjodid und 10 *ccm* Natriumhyposulfitlösung umgesetzt und das dabei ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Der Verbrauch von 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung soll einem Rückstand von etwa 1 *mg* entsprechen.

Bei der Bestimmung der Säurezahl von Treibstoffspiritus haben K. R. Dietrich und H. Graßmann[2]) für die Titration mit 0,1 n- oder 0,01 n-Natronlauge an Stelle von Phenolphthalein als Indikator Methylrot benutzt, das einen schärferen Farbenumschlag ergibt.

Für die Wasserbestimmung in flüssigen Brennstoffen mit Magnesiumnitrid haben L. Boisselet und M. Rachkani[3]) folgende Ausführungsform vorgeschlagen. Um Ammoniakspuren zu entfernen, werden 5 *g* Magnesiumnitrid in einem 500 *ccm* fassenden Kolben zunächst mit 100 *ccm* wasserfreiem Benzol übergossen, von dem 75 *ccm* abdestilliert werden. Anschließend werden nochmals 100 *ccm* trockenes Benzol und der zu untersuchende Treibstoff (dessen Menge derart bemessen wird, daß in ihr 0,5 *g* Wasser enthalten sind) zugegeben und das Benzol in eine Vorlage überdestilliert, die etwa 50 *ccm* n-Säure enthält. Das gebildete und überdestillierte Ammoniak wird titrimetrisch bestimmt.

Die zweckmäßigsten Untersuchungsmethoden für Heizöle haben P. Woog, J. Givaudon und R. Sigwalt[4]) erörtert. Um Heizöle ausscheiden zu können, die beim Lagern zur Abscheidung von Niederschlägen führen oder fest werden, wird die Prüfung folgender Eigenschaften vorgeschlagen: 1. Viscosität bei 35°, 2. Niederschlagsbildung in reinem Zustand oder bei der Vermischung mit anderen Ölen sowie 3. Einsinkgeschwindigkeit von Nadeln in das auf 0° abgekühlte und nach Vorkühlung auf — 20° auf 0° angewärmte Öl. Durch eine milde Raffination oder durch Zusatz von Fettsäuren oder Seifen wird die Lagerbeständigkeit der Heizöle wesentlich verbessert.

An Stelle einer direkten Bestimmung wurde eine Berechnung der Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoff-

[1]) Rev. pétrolifère 1935, S. 757; durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1645 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Spiritusind. **58**, 188 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 696 (1936). — [3]) Ann. Off. nat. Combustibles liquides **10**, 449 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3877 (1935). — [4]) Ann. Off. nat. Combustibles liquides **11**, 7 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4648 (1936).

gemischen mittels des „charakterisierenden Faktors" von I. M. Kljatzkin[1]) vorgeschlagen. Dieser Faktor K bedeutet das Verhältnis der Kubikwurzel aus dem absoluten mittleren Siedepunkt zur Dichte und ist für paraffinische Kohlenwasserstoffe ziemlich konstant (K = 10,5). Er gibt daher einen Hinweis für den Paraffingehalt von Kohlenwasserstoffgemischen. Hinsichtlich weiterer Ausführungen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Auf die vielfache Anwendungsmöglichkeit der Dielektrizitätskonstante als Kennzeichen des Verlaufes von Arbeitsvorgängen in der Ölindustrie hat R. Büll[2]) hingewiesen. Die Dielektrizitätskonstante (DE), die leicht feststellbar ist, ermöglicht auf einfache Weise die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Verunreinigungen und nach Entfernung des Wassers des Anteils an organischen Verunreinigungen. Bei der Destillation kann man z. B. erkennen, ob ein bestimmter Stoff rein übergeht. Auch sonstige Vorgänge, wie Alterungen, Absorptionserscheinungen usw. können mit der DE verfolgt werden. Daran schließt sich die Aufführung der Zahlenwerte der DE für einige reine organische Stoffe und Mineralölerzeugnisse an. H. Brückner.

Schmiermittel. Grundsätzliche Richtlinien zur Prüfung und Bewertung von Schmiermitteln für Kraftfahrzeuge hat A. Hagemann[3]) ausgearbeitet.

Die an Kraftfahrzeugen verwendeten Schmiermittel lassen sich nach ihrer Verwendung in zwei Gruppen einteilen: 1. Schmiermittel für Lager, unterschieden nach Schmiermitteln für hochbelastete Lager, wie Getriebe, Differential- und Schneckenantriebe usw., und nach Schmiermitteln für geringbelastete Lager, wie Radnabe, Wasserpumpe, Federaufhängung, Blattfedern usw. 2. Schmiermittel für den Motor. Zumindest für die militärischen Kraftfahrzeuge ist die Vereinheitlichung der Schmiermittel ein erstrebenswertes Ziel, und die Schmiermittel, unabhängig vom Fahrzeug und von der Jahreszeit, sollten auf höchstens drei Typen beschränkt sein. Die Bestrebungen des Heereswaffenamtes auf Schaffung von Einheitsschmiermitteln haben im besonderen Maße zur Voraussetzung, daß die Anforderungen an die Schmiermittel restlos erkannt und festgelegt werden.

Faßt man also die Anforderungen, die an Öle für Getriebe und Hinterachsen gestellt werden müssen, kurz zusammen, so sind folgende Eigenschaften für die Bewertung dieser Öle von ausschlaggebender Bedeutung: 1. Schmierfähigkeit und ihre Abhängigkeit von der Temperatur; sie ist wichtig für den Verschleiß der gleitenden Maschinenteile. 2. Viscosität und ihre Temperaturbeziehung; sie ist wichtig bei der Festlegung der Reibungswiderstände, die besonders beim Anlaufen der Maschine sich sehr erheblich auswirken können und bei ausreichender Schmierung den Wärmezustand des Aggregates bestimmen.

[1]) Petroleumind. (russ.) **1936**, Nr. 4, 63; durch Chem. Zentrbl. **107**, II. 2064 (1936). — [2]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **11**, 499 (1935). — [3]) Angew. Chem. **49**, 662 (1936).

3. Korrosion. 4. Wärmebeständigkeit. 5. Ausmaß des Schäumens bezw. Eigenschaften der Öle, die für das Schäumen verantwortlich zu machen sind.

Auf Grund der im praktischen Betrieb gewonnenen Erfahrungen müssen für die Beurteilung eines Fettes, z. B. eines Einheitsfettes, das für sämtliche Schmierstellen gleichzeitig verwendet werden soll, folgende Eigenschaften festgelegt werden: 1. Schmierfähigkeit, d. h. die Tragfähigkeit eines Fettfilmes im Lager bei bestimmten Gleitgeschwindigkeiten. 2. Konsistenz, und zwar bei verschiedenen Temperaturen, z. B. von — 20 bis + 80°. Hier spielt die Bearbeitung des Fettes vor der Bestimmung, und zwar das Durchwalken eines Fettes, eine sehr große Rolle. — Die Frage der Schmierfähigkeit und Konsistenz der Fette wird heute so untersucht, daß die Fette im Kugellager unter veränderlichem Druck und veränderlicher Drehzahl geprüft werden, wobei die auftretende Temperatur gemessen wird. Wie bei den Getriebeölprüfungen stellt sich bei ausreichender Schmierung der Temperaturbeharrungszustand in Abhängigkeit von der Konsistenz ein; bei ungenügender Schmierung tritt ein steiler Temperaturanstieg bis zum Fressen der Lagerteile auf. 3. Tropfpunkt, Temperaturgrenze, bis zu der ein Fett noch im allgemeinen verwendbar ist. 4. Wärme und Lagerbeständigkeit, wiederum wichtig gerade bei Fetten wegen des instabilen Charakters, so daß es sehr leicht vorkommen kann, daß Fette — auch wenn sie aus den gleichen Stoffen hergestellt sind — in der Wärme ganz verschieden schnell in ihre Komponenten zerfallen. 5. Das Auflösungsvermögen gegen Wasser verschiedener Temperaturen, z. B. 20 und 100°, wobei zu berücksichtigen ist, daß Fette Wasser aufnehmen können und nun in ihrer Struktur zerstört werden, so daß sie ihre Aufgabe als Fett nicht mehr erfüllen. 6. Korrosion, und zwar gegen Eisen, Kupfer, Aluminium, wobei man nicht nur die Art des Materials, sondern auch die Oberfläche und die mechanische Beanspruchung des Materials berücksichtigen muß.

In den Verbrennungsmotoren hat das Schmiermittel neben der Schmierung der Lagerteile die Schmierung der Cylinderlaufbahn und des Kolbens zu übernehmen und Kolben- und Cylinderoberfläche vor heißen Verbrennungsgasen zu schützen. Die letztere Aufgabe hängt natürlich wesentlich von dem Wärmezustand der Motoren ab.

Für den Einfluß der Schmierfähigkeit gilt das gleiche, was schon bei den Getriebeölen gesagt worden ist. Hier spielt die Temperaturbeziehung eine wesentlich größere Rolle für die Schmierung der Kolben- und Cylinderlaufbahn, da die Verbrennungsgase das Kolben- und Cylindermaterial wie auch das Motorenöl stark erhitzen.

Über den Einfluß der Viscosität beim Motorenöl sind Untersuchungen unternommen worden, um aufzuklären, ob zwischen Viscosität und Durchdrehwiderstand der Motoren Parallelitäten vorhanden sind. Die motorischen Vergleichsversuche unter Messung der Kraft, die notwendig ist zum Durchdrehen des Motors bei bestimmten Temperaturen, haben ergeben, daß diese Kräfte vollkommen parallel zu den wirklichen Kohäsionskräften bei den entsprechenden Temperaturen der Öle liegen.

Und zwar sind diese wahren Viscositäten der Öle auf Grund der Arbeiten von Ubbelohde errechnet worden, die bekanntlich ergeben haben, daß die logarithmische Viscositätstemperaturkurve eine gerade Linie darstellt und daß die in dem normalen Viscosimeter praktisch erhaltenen Werte von der Geraden nur dann abweichen, wenn irgendwelche paraffinischen Krystallausscheidungen eingesetzt haben.

Die Flüchtigkeit eines Öles wurde bislang nur durch die Bestimmung des Flammpunktes charakterisiert. Der Flammpunkt kann jedoch nur ein qualitatives Maß für die Flüchtigkeit sein. Über das Ausmaß der Verdampfbarkeit des Öles bei erhöhten Temperaturen, wie sie in der Cylinderlaufbahn auftreten, gibt der Flammpunkt keinerlei Auskunft. Hiervon hängt aber im wesentlichen der Motorölverbrauch ab.

Auch die Beständigkeit gegen Wärme in Verbindung mit Sauerstoff hat man bis jetzt nicht zur Bewertung herangezogen, obwohl sie von ganz besonderer Bedeutung ist. Wenn man das Frischöl auf den Gehalt an Hartasphalt untersucht, so ist damit nicht ausgesagt, wie viele Asphalte und sonstige Alterungsprodukte sich während des Gebrauches bilden.

In bezug auf weitere Einzelheiten muß auf die ausführliche Originalarbeit verwiesen werden.

Erörterungen über die Methodik zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Schmierölen hat G. Smyschljajew[1]) veröffentlicht. Es werden Formeln für die Zusammenhänge zwischen der Klebrigkeit, den Koeffizienten der statischen Reibung und der Grenzflächenspannung aufgestellt.

Das Ostwald-Viscosimeter haben C. W. Mc Connell, R. E. Dunham und J. S. Stewart[2]) an Stelle des Saybolt-Viscosimeters als Standardgerät vorgeschlagen, da es gegenüber dem letzteren Vorzüge hinsichtlich der Handhabung, Säuberung und Meßgenauigkeit besitzt.

Für die Ermittlung der Eignung von Höchstdruckschmiermitteln müssen nach I. A. Ebaugh[3]) Gebrauchsprüfungen durchgeführt werden, da es hierfür keine zuverlässigen Laboratoriumsverfahren gibt. Derartige Schmiermittel sollen bei plötzlichen hohen Belastungen, wie sie in Differentialen von Kraftwagen oder bei Transmissionen vorkommen, das Eintreten einer trockenen Reibung verhindern, ohne die Reibung als solche zu vermindern. Verschiedene der hierfür dem Öl zugegebenen Zusatzstoffe erhöhen dessen Neigung zur Alterung und Emulsionsbildung.

Für die Ermittlung der Verdampfbarkeit von Schmierölen für Verbrennungskraftmaschinen wurden von K. Noack[4]) die bisher bekannten Methoden nachgeprüft. Dabei zeigte es sich, daß

[1]) Petroleumind. (russ.) 1936, Nr. 5, S. 56; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3616 (1936). — [2]) Nat. Petrol. News **27**, Nr. 25, 25 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3617 (1935). — [3]) Nat. Petrol. News **28**, Nr. 2, 21, 25, Nr. 3, 26, 30, 31 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3779 (1936). — [4]) Angew. Chem. **49**, 385 (1936).

keine von ihnen als Laboratoriumsmethode zur Ermittlung der wahren Verdampfbarkeit von Schmierölen wirklich geeignet ist. Es wurde daher eine neue Methode ausgearbeitet. Hierbei werden 65 *g* Öl in einem mit aufschraubbarem Deckel verschließbaren Messingtiegel in einem auf 250° elektrisch geheizten Metallblock 1 Stde. erhitzt. Die entstandenen Öldämpfe werden durch einen Luftstrom, der durch drei Bohrungen von 2 *mm* Durchmesser durch den Tiegeldeckel mit Hilfe einer Wasserstrahl- oder Ölpumpe gesaugt wird, fortgeführt. Der Luftstrom wird so geregelt, daß ein beiderseits offenes, mit Wasser gefülltes Manometer während des ganzen Versuches 20 *mm* Wasserspiegeldifferenz anzeigt.

Mit Hilfe dieser Methode wird der Verbraucher in die Lage versetzt, die für eine sparsame Ölbewirtschaftung notwendige Begrenzung der Verdampfbarkeit festzulegen, wobei der Flammpunkt von Ölen für Verbrennungsmotoren völlig aus den Lieferbedingungen gestrichen werden kann.

Weitere Einzelheiten über die Versuchsdurchführung sind in der Originalarbeit einzusehen.

Über die Veränderung der Autoöle beim Gebrauch im Motor und die Ursache der Autoölverdünnung hat F. Spausta[1]) berichtet. Es wird auf die Originalarbeit verwiesen.

Für die Aschebestimmung in gebrauchten, insbesondere wasserhaltigen Ölen hat F. Schmeling[2]) folgende Verfahrensweise vorgeschlagen. Durch die Ölprobe von 10—15 *g* wird ein zusammengefaltetes und mit Alkohol getränktes Rundfilter hindurchgerührt, an dem die Wassertröpfchen haften bleiben. Daraufhin wird das Filter auf die Oberfläche gelegt und eine Filterecke angezündet.

Die zweckmäßigsten Untersuchungsverfahren bei der Reinigung von gebrauchten Motorölen hat E. Graefe[3]) vor einiger Zeit zusammengestellt. Bei der Prüfung der Öle muß man unterscheiden zwischen der Untersuchung der ungereinigten und der gereinigten Öle und im ersteren Fall wieder zwischen der Prüfung der im eignen Betrieb anfallenden und der hinzugekauften Altöle. Die Prüfung der ersteren gestaltet sich recht einfach. Infolge der strikten Einhaltung der Vorschriften für die Ölsammlung und -reinigung ergibt sich ein gewisser Beharrungszustand in den Eigenschaften der anfallenden Öle, so daß der Gehalt an Verunreinigungen, Benzin und Wasser nicht sehr schwankt. Er erhöht sich im Winter etwas und man braucht nur von Zeit zu Zeit Stichproben zu entnehmen und sie zu prüfen. Anders steht es mit gekauften Ölen, die von verschiedenen Sammelstellen stammen, die wieder von Autobesitzern oder kleineren Aufkäufern das Material einkaufen. Hier sind die Verunreinigungen schon größeren Schwankungen unterworfen. In solchen Ölen finden sich oft Putzwolle, Lappen, Holzspäne und andere gröbere Verunreinigungen, die beim Grobfiltern vor der Verarbeitung auf den Sieben zurückbleiben. In dem Filtrat können

[1]) Automobiltechn. Ztschrft. **39**, 136 (1936). — [2]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **11**, 433 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3735 (1935). — [3]) Brennstoffchemie **16**, 326 (1935).

gelegentlich größere Mengen Wasser, Petroleum oder Putzöl (vom Reinigen der Motorteile) festgestellt werden, die teils absichtlich, wie z. B. Wasser, oder durch Nachlässigkeit in das Öl geraten sind. Dadurch wird die Aufarbeitung erschwert und das Rohmaterial verteuert.

Das Öl selbst wird man vor allem darauf prüfen, ob es mechanisch stark verunreinigt ist. Dann folgen in weitem Abstand der Bedeutung nach die Prüfung auf Verdünnung durch absorbiertes Benzin und auf fein verteiltes Wasser. Die letzten beiden Anteile bestimmt man durch Destillation des Öles bis zu einem gewissen Temperaturgrad mit eingetauchtem Thermometer. In einem spitz zulaufenden Vorlagegefäß liest man die Wasser- und Benzinmengen ab. Nicht alle leicht siedenden Kohlenwasserstoffe stammen aus absorbiertem Benzin. Auch bei Motoren, die mit komprimiertem Gas betrieben werden, wie Butangas, finden sich — wenn auch viel geringere Mengen — leicht siedende Anteile im Öl, die durch Crackung des Schmieröls bei der hohen Temperatur im Cylinder entstehen.

Den wesentlichsten Bestandteil, auf dessen Bestimmung es ankommt, machen die mechanischen Verunreinigungen aus. Sie setzen sich zusammen aus freiem Kohlenstoff, der aus der unvollkommenen Verbrennung des Benzins und auch durch teilweise Verbrennung des Schmieröls entsteht, aus abgeriebenen Teilen von Motorcylindern, Kolben und Lagern sowie aus mechanischen Verunreinigungen wie Staub und Sand, die mit der Verbrennungsluft angesaugt worden sind. Um ihre Menge quantitativ zu bestimmen, ist es nötig, durch Filtration das Öl vom Schmutz zuerst zu trennen. Das dauert aber bei der hohen Viscosität des Öls recht lange, selbst bei höherer Temperatur. Deshalb vermindert man die Viscosität durch Auflösen des Öls in leicht flüssigen Lösungsmitteln. Man löst 10 *g* des Öls in 30 *ccm* Benzol oder einem ähnlichen Lösungsmittel, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht gut aus und wägt das Filter zurück. Das Verfahren bietet manchmal ungeahnte Schwierigkeiten. Manche Öle, namentlich solche aus Dieselmotoren, enthalten den Kohlenstoff in sehr feiner Verteilung, so daß ein Teil immer wieder durch das Filter geht.

Die vorgeschriebene Methode der gewichtsmäßigen Bestimmung der Verschmutzung ist natürlich sehr genau, aber nur für das Laboratorium geeignet und erfordert immerhin einen beträchtlichen Zeitaufwand. Das Verfahren, den Fleck auf dem Filterpapier oder auf der Glasplatte durch Schätzung auf seinen Schmutzgehalt zu prüfen, arbeitet zwar schnell, gibt aber keine quantitativen Werte.

Die anderen Bestimmungen, wie die des Asphaltes, der Säure- und der Verseifungszahl, werden nach den üblichen Methoden durch Ausfällen mit Normalbenzin oder Petroläther bezw. durch Titration ausgeführt.

Für die Untersuchung der Zusammensetzung der Verbrennungsrückstände in Autotraktormotoren haben J. G. Ssemenido und B. B. Kroll[1]) folgende Vorschrift ausgearbeitet. 0,5 *g*

[1]) Petroleumind. (russ.) **29**, Nr. 10, 75 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4238 (1936).

der Probe werden in einem Filtersäckchen mit Petroläther extrahiert, um die Schmierölanteile herauszulösen. Für die nachfolgende Extraktion der Asphaltstoffe und Harze dient ein Alkohol-Benzol-Gemisch (1:4). Der verbleibende Rückstand wird nach Trocknen in einer Kohlendioxydatmosphäre bei 105° gewogen; er besteht aus Mineralsubstanz, Carbenen usw. H. Brückner.

Bitumina. Die bisherigen Verfahren zur Bestimmung von Teeranteilen in bituminösen Gemischen sind, wie P. Kaunert und E. Florian[1]) nachgewiesen haben, unzulänglich. Es wurde daher ein neues Verfahren entwickelt, das auf der Sulfonierung der bituminösen Gemische und einer nachfolgenden genauen photometrischen Untersuchung der ultrafiltrierten Sulfonate beruht. Die photometrische Messung kann auch mit einer Photozelle vorgenommen werden.

Für die Bestimmung des Verhältnisses von Bitumen und Teer in Mischungen von beiden hat A. B. C. Licence[2]) eine einfache qualitative und quantitative Untersuchungsmethode angegeben. Eine kleine Menge der Mischung wird auf ein Stück Filtrierpapier gebracht und reines Benzol aufgetropft. Die Benzollösung verbreitet sich schnell im Papier und bildet charakteristische Färbungen. Beim Bitumen allein entspricht die Farbtönung durchweg einem matten Sepia. Beim Teer erhält man eine hellgrüne bis hellorange Färbung, die schnell zu einem bräunlichen Orange nachdunkelt. Mischungen von beiden geben dazwischenliegende Färbungen. Die Beurteilung wird dadurch beträchtlich erleichtert, daß die orangegelbe Färbung des Teers sich schneller auf dem Papier ausbreitet als die Braunfärbung des Bitumens. Durch Vergleich mit bekannten Mischungen ist es möglich, die annähernden Zusammensetzungen der Mischung festzustellen. Bei der quantitativen Methode wägt man wenige Gramm des Materials ab, löst sie in reinem Benzol und filtriert; darauf wird das Benzol abgedampft. Man löst den Rückstand in Petroläther und füllt in einem Meßkolben mit Petroläther auf 200 *ccm* auf. Nach dem Absitzen des Ungelösten wird die Färbung der klaren Lösung mit Vergleichslösungen verglichen, die einmal nur Teer, einmal nur Bitumen und Zwischenlösungen mit um je 10% steigenden Teermengen enthalten. Die Vergleichslösungen müssen im Dunkeln und luftdicht verschlossen aufbewahrt werden. Die Ergebnisse sind auf etwa 5% genau.

Zur vollständigen Gewinnung des Bitumens ist nach Untersuchungen von E. W. Woitowa[3]) die beste Methode die der erschöpfenden, 3—4maligen Extraktion mit Benzol im Autoklaven bei einem Druck von 50 at. Die Verwendung von Benzol-Alkohol (1:1) ist weniger ratsam, da dieses Gemisch außer den Bitumenstoffen noch bedeutende Mengen von Substanzen herauslöst, die zu den Humusbestandteilen der Kohle gehören.

Für die Eignung eines Bitumens als Straßenbaustoff er-

[1]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **12**, 230 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II. 2067 (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 487 (1936). — [3]) Brennstoffchemie **17**, 201 (1936).

achtet J. Cságoly[1]) dessen Viscosität als die wichtigste Kennzahl, da man sich diese als die resultierende Erscheinung von Streckbarkeit und Dehnbarkeit vorstellt.

Die Haftfestigkeit und Gütebestimmung von Emulsionsbitumen kann nach H. Kresse[2]) durch mikroskopische Beobachtung beurteilt werden. Zur Prüfung der Haftfestigkeit sollen dabei Gesteinssorten von geringstem Absorptionsvermögen, wie z. B. Kieselschiefer, verwendet werden.

Da für die Kennzeichnung der Änderung der Duktilität von Asphalten in Abhängigkeit von der Temperatur bisher keine eindeutige Methode besteht, haben A. Holmes, J. O. Collins und W. C. Child[3]) hierfür folgende Verfahrungsweise ausgearbeitet. Zur Beurteilung der Temperaturabhängigkeit oberhalb 25° genügt der Quotient Penetrationsvermögen zu Fließpunkt, für tiefere Temperaturen der Quotient Penetrationsvermögen bei 25° zu dem entsprechenden Wert bei 0°.

Bei der „Klebekraft" von Straßenteer ist nach H. Mallison[4]) zu berücksichtigen, daß dieser Sammelbegriff Kohäsion, Viscosität, Nachdicken, Wasserbeständigkeit, Adhäsion am Gestein, Verspannung desselben und zusätzliche Füllerbildung sowie das Verhältnis von Bindemittelmenge zur Gesteinsmenge umfaßt.

Die Methode von D. Holde[5]) zur Asphaltbestimmung haben L. Guchman und S. Tassalowa[6]) etwas unsicher gefunden und daher wie folgt abgeändert: Zwecks vollständiger Abtrennung des Benzins von den Asphaltstoffen wird der Niederschlag der Asphaltene nach Lösen von 5—10 *g* der Probe in der 40fachen Menge Normalbenzin nach $1^1/_2$- bis 2stündigem Kochen sofort ohne vorherige Abkühlung bei 60—70° filtriert und ausgewaschen. Der ungelöste Rückstand wird mit heißem Benzol in einen Kolben übergespült und das Benzol verdampft; dann werden die Asphaltene bei 105° getrocknet.

Für die Bestimmung der Verseifungszahl von Erdölpech haben J. H. Bruun und L. W. Claffey[7]) folgende Methode empfohlen: 1—2 *g* der halbfesten Masse führt man durch Zugabe von 2—4 *g* unverseifbarem Paraffinöl in den flüssigen Zustand über; dann wird die Lösung mit 50—100 *ccm* absolutalkoholischer 0,05 n-Kalilauge unter Schütteln auf 100° in einem Druckbehälter erhitzt. Nach Abkühlen und Absitzenlassen des schwarzen Rückstands wird die alkoholische Lösung mit 0,1 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein oder Alkaliblau als Indikator titriert. Nach Neutralisation der Lösung verwendet man diese zum Nachwaschen des Rückstands und titriert sie nochmals. Die Dauer einer Bestimmung wird mit 30—60 min angegeben. H. Brückner.

---

[1]) Asphalt u. Teer **35**, 667, 687 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 932 (1936). — [2]) Bitumen **6**, 59 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1653 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 100 (1936). — [4]) Asphalt u. Teer **35**, 884 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 932 (1936). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **56**, 159 (1917). — [6]) Petrol.-Ind. Azerbeidschan (russ.) **12**, Nr. 10, 93 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 175 (1934). — [7]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 255 (1936).

Mineralöl. Die Möglichkeiten der Bestimmung des Paraffins in asphalthaltigen Mineralölen durch Hochvakuumdestillation hat A. Zwergal[1]) nachgeprüft und schließlich folgende Methode hierfür in Vorschlag gebracht:

Man wägt 10—15 *g* wasserfreies Öl in den Kupferkolben ein und destilliert zunächst die leichtsiedenden Bestandteile bis 250° oder 275° bei 760 *mm* Druck vorsichtig ab. Danach bringt man an das Kühlrohr einen gewogenen Destillierkolben als Vorlage an und evakuiert bis unter 1 *mm* Restdruck. Es wird dann erhitzt, bis kein Paraffin mehr übergeht. Die beiden Destillationen dauern etwa $1^1/_2$ Stdn. Für die Paraffinwägung löst man eine gewogene Menge von 0,5—2 *g* des Destillats in Chloroform, zu dem als Fällungsmittel Trikresol gegeben wird. Nach Abkühlen auf — 20° wird das ausgeschiedene Paraffin abfiltriert und mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Chloroform und Äthylalkohol gewaschen. Das Paraffin wird zur Wägung mit Benzol vom Filter gelöst und in einen gewogenen Kolben gebracht, aus dem das Benzol wieder abgedampft wird.

Untersuchungen über die Bestimmung des Asphaltgehalts in Rohölen hat I. L. Blum[2]) durchgeführt. 2—3 *g* der Rohölprobe werden mehrere Male nacheinander mit 50—60 *ccm* Aceton vorsichtig digeriert; dann wird die Lösung dekantiert und die letzte gleichartige Behandlung schließlich bei Siedetemperatur des Acetons durchgeführt. Die Rückstandsbildung aller asphaltartigen Produkte soll quantitativ sein.

Über die Bestimmung des Asphaltgehalts von Ölen haben ferner P. Woog, J. Givaudon, F. Dayan und Anna Bidet[3]) berichtet.

In den meisten Fällen nimmt der Asphaltgehalt von Ölen beim Aufbewahren ständig zu. Sonnenlicht und Temperaturerhöhung beschleunigen die Asphaltbildung. Dieses ist im wesentlichen nicht auf die Polymerisation, sondern auf die Oxydation des Öls zurückzuführen; denn es wird gezeigt, daß die Asphaltbildung nur durch Entfernung von Luft durch Evakuieren unterbunden werden kann. Ferner wird festgestellt, daß die Menge des während der Bestimmung durch Benzin gefällten Asphalts nicht unerheblich von der Temperatur abhängt und bei niedrigen Temperaturen zunimmt.

Zur Untersuchung sollen daher im Vakuum und unter Lichtabschluß aufbewahrte Ölproben verwendet werden. Während der Bestimmung ist das Öl vor Licht zu schützen. Vor der Bestimmung kühlt man sowohl das Öl als auch das Benzin 1 Stde. bei 0°; dann bringt man beide zusammen. Das Gemisch wird 16—24 Stdn. bei 0° stehen gelassen und der Asphalt danach bei gleicher Temperatur abfiltriert und mit gekühltem Benzin gewaschen.

Bei der Fällung von asphaltischen Niederschlägen mit Normalbenzin werden je nach den gewählten Versuchsbedingungen

[1]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **11**, 431 (1935). — [2]) Bulet. Chim. pura aplicata Bukarest **36**, 39 (1933); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1154 (1936). — [3]) Bull. soc. chim. de France [5] **3**, 97 (1936).

sehr verschiedenartige Versuchsergebnisse erhalten. Nach einer Notiz von A. Maillard und A. Acker[1]) ist es daher empfehlenswert, den Kolben stets mit einem Stopfen zu verschließen, ihn im Dunkeln stehen zu lassen und auch stets im gleichen Raum bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu arbeiten.

Einen Beitrag zur Zerlegung von Mineralölen mit Lösungsmitteln haben H. Steinbrecher und Kühne[2]) beigesteuert. Durch die immer mehr angestrebte Raffination der Mineralöle mit selektiven Lösungsmitteln wird neben der Vermeidung von Verlusten an wertvollen Ölanteilen die Erhaltung der Originalnatur des Öls beabsichtigt. Bei der Bearbeitung dieses Problems wurde die Eignungsprüfung verschiedenartigster Lösungsmittel an einer möglichst großen Zahl organischer Stoffgruppen sowie das Studium des Verhaltens der als brauchbar erkannten Mittel gegenüber rohen Teer- und Erdölen unter gleichzeitiger analytischer Verfolgung ihrer Wirkung als vordringlich erachtet. Von der großen Zahl untersuchter Lösungsmittel erwiesen sich vor allem Vertreter der organischen Säuren, Alkohole, Glykole, Hydrine und Nitrile als besonders geeignet. Sechs dieser Mittel gestatteten in Verbindung mit Eisenchlorid-Salzsäure und schwefliger Säure bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen die Zerlegung z. B. eines Braunkohlenteer-Rohöls zunächst in die fünf Hauptstoffgruppen Kreosote, ungesättigte Verbindungen, aromatische Kohlenwasserstoffe, Naphthene und Paraffine. Die nebenher gehende analytische Verfolgung der auswählenden Löslichkeit der einzelnen Mittel auf einem besonders ausgearbeiteten, den Rohölen angepaßten Weg ließ eine befriedigende Übereinstimmung erkennen. Die angebahnte kalte Fraktionierung eröffnet somit nicht nur tiefere Einblicke in die Inhaltsstoffe der Mineralöle, sondern gibt auch Hinweise auf neue Raffinationsmöglichkeiten.

Zur colorimetrischen Bestimmung von freiem Kohlenstoff in Teer wird nach E. H. Selvey[3]) eine abgewogene Menge desselben in der 1000fachen Menge Toluol gelöst, die Lösung in einem besonders konstruierten Gerät auf Filtrierpapier abgenutscht und die auf dem Papier erhaltene Färbung mit solchen von Standardlösungen verglichen.

H. Brückner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. K. Winterfeld, Einführung in die organisch-präparative pharmazeutische Chemie. Mit einem Anhang: Einführung in die chemische Arzneimittelanalyse. 272 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1937. Preis geb. RM. 11.—.

[1]) Ann. Off. nat. Combustibles liquides **10**, 465 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 696 (1936). — [2]) Angew. Chem. **49**, 566 (1936). — [3]) Journ. South African Chem. Inst. **18**, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2874 (1936).

Das vorliegende Buch ist für die Studierenden der Pharmazie bestimmt, von denen die neue Prüfungsordnung für Apotheker eine wesentlich gründlichere Ausbildung in der präparativen pharmazeutischen Chemie verlangt als bisher. Es führt im ersten Teil in die Laboratoriumstechnik ein, während es im zweiten Teil, dem Kernstück, eine Anleitung zur Darstellung einer großen Anzahl geschickt ausgewählter pharmazeutisch wichtiger Präparate gibt. Die einzelnen Arbeitsvorschriften sind knapp und klar gefaßt. Allgemeine Betrachtungen in Kleindruck sollen wie beim „Gattermann" das Verständnis der chemischen Vorgänge erleichtern und auf die Zusammenhänge hinweisen. Mit einer Einführung in die kolloidchemischen Arbeitsweisen schließt der präparative Teil ab.

Auf den Anhang, der in die chemische Arzneimittelanalyse einführt, sei hier besonders hingewiesen. Im allgemeinen Teil wird nach kurzen, aber klaren einleitenden Ausführungen eine schematische Übersicht über den Analysengang gegeben. Der spezielle Teil bringt die Vorproben, die Trennung der Arzneikörper vom Substrat und der drei Stoffklassen voneinander (A. Organische, bei Zimmertemperatur gasförmige oder flüssige Stoffe. — B. Organische feste und flüssige, aber hochsiedende Stoffe. — C. Metallorganische und anorganische Verbindungen). Es folgt dann schließlich in weiteren Abschnitten die eingehende Beschreibung der Aufarbeitung der drei Klassen. Dieser für Übergangszwecke aufgestellte Analysengang soll die Studierenden in die Gedankengänge der Arzneimittelanalyse einführen und zu den von C. A. Rojahn aufgestellten Gängen überleiten. R. Fresenius.

Gehaltsbestimmungen pharmazeutischer Präparate. Die von A. Ionesco-Matiu und A. Popesco[1]) beschriebene Methode zur Gehaltsbestimmung pharmazeutischer Präparate und Salben kann auch, wie die Verfasser in einer weiteren Arbeit[2]) mitteilen, zur Bestimmung von Citronensäure in Gegenwart von Weinsäure sowie von Arrhenal bei Gegenwart von Kakodylat und endlich zur mercurimetrischen Bestimmung von Natriumsalicylat benutzt werden. Zur Berechnung dienen empirische Faktoren; das erforderliche Reagens bereitet man sich durch Auflösen von 50 *g* Quecksilberoxyd in 200 *g* Schwefelsäure und Auffüllen der Lösung zu 1 Liter. Ebenso läßt sich das genannte Verfahren nach einer weiteren Arbeit von Ionesco-Matiu und Popesco[3]) auch zur Bestimmung von Substanzen benutzen, die Quecksilber-Ion enthalten oder durch Quecksilbersalze gefällt werden. Auf diese Weise lassen sich auch Hydrastinin, Hyoscyamin, Scopolamin, Eserin und Apiol mercurimetrisch bestimmen. Dabei geben Ionesco-Matiu und Popesco eine neue Reaktion zur Identifizierung von Apiol an. 1 *ccm* einer 1%igen alkoholischen Lösung von Apiol versetzt man mit 5 Tropfen einer 2,5%igen alkoholischen Lösung von Phosphormolybdänsäure und 0,5 *ccm* konz. Schwefelsäure. Diese

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 319 (1936). — [2]) Chim. et Ind. 9. Congr., S. 423 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 2166 (1930). — [3]) Bull. de la soc. de chim. biol. **112**, 671 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3543 (1935).

Lösung wird beim Umschütteln grünlichblau und bei 2—3 min dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbad orangerot, nimmt aber beim Abkühlen wieder die vorherige Färbung an. Setzt man jedoch vor dem Erwärmen Wasserstoffperoxyd zu, so wird die Lösung gelb und geht beim Erwärmen in ein bleibendes Kirschrot über. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt etwa 1 *mg*.

K. Rähesoo[1]) hat die Methode von Ionesco-Matiu und Popesco zur Untersuchung von galenischen Präparaten und Drogen angewendet, doch hält er sie in ihrer jetzigen Form nicht für genügend sicher.

In einer Arbeit über die Methoden zur Bestimmung von Quecksilber in Präparaten und Gemischen hat schon vor längerer Zeit G. Weißmann[2]) zuerst die allgemein üblichen Methoden besprochen und dann eine von ihm erprobte und allgemein verwendbare Methode angegeben. Danach bringt man eine genau gewogene Menge des über Schwefelsäure getrockneten Präparats in einen Kolben von 200 *ccm* Inhalt, fügt 20 *ccm* Wasser, 5 *ccm* verdünnte Salzsäure und 2 *g* Natriumhypophosphit hinzu, erwärmt bis zur Lösung und Bildung eines oder zweier Tropfen Quecksilber mit kleiner Flamme auf dem Drahtnetz. Nach dem Erkalten filtriert man durch ein fest eingedrücktes Wattebäuschchen und wäscht mit Wasser bis zur Chlorfreiheit nach. Dann stellt man den Trichter mit der Watte auf einen Kolben, gibt 5—10 *ccm* konz. Salpetersäure zu, bringt die Watte in die Säure und spült den Trichter mit Wasser nach. Man fügt Permanganatlösung bis zur Rosafärbung zu, entfärbt mit Ferrosulfat und titriert mit 0,1 n-Rhodanammoniumlösung. 1 *ccm* 0,1 n-Ammoniumrhodanid-Lösung entspricht 0,0103 Hg. Weißmann fand, daß viele organische Quecksilberpräparate auch ohne vorhergehende Zerstörung der organischen Substanz das Quecksilber metallisch abscheiden, wenn man sie in saurer Lösung mit Natriumhypophosphit behandelt. Diese Beobachtung machte er bei Hydrargyrum salicylicum bezw. benzoicum, phenolicum, sozojodolicum, tannicum und bei Zinnober.

In Salben bestimmt Weißmann das Quecksilber auf drei verschiedene Arten:

1. Er löst die Einwage in einem Gemisch von 18 Teilen Benzol, 2 Teilen Eisessig und 5 Teilen 90%igem Alkohol unter Erwärmung auf dem Wasserbad, sättigt mit Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag, wäscht ihn aus, trocknet und wägt ihn.

2. Er löst die Einwage im Scheidetrichter mit Äther, behandelt sie nach dem Lösen des Fettes mit 18%iger Jodkaliumlösung und titriert die Lösung mit 0,1 n-Salzsäure gegen Methylorange. 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure entspricht dabei 0,01083 HgO oder 0,0126 $HgNH_2Cl$.

3. Salben mit Quecksilberoxyd behandelt Weißmann mit Salpetersäure und bestimmt das Quecksilber rhodanometrisch.

---

[1]) Pharmacia **15**, 2 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2244 (1935). — [2]) Pharm. Zentralhalle **72**, 561 (1931).

Bei einigen Arzneigemischen wurde in der Weise verfahren, daß die Einwage, die 0,15—0,3 *g* Quecksilberpräparat enthielt, dreimal mit einem Gemisch von 5 *ccm* verdünnter Salzsäure und 10 *ccm* Wasser ausgekocht und die Lösung jedesmal nach dem Erkalten in einen Erlenmeyerkolben filtriert wurde, bis das letzte Filtrat auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Na_2S-Lösung keine Quecksilberreaktion mehr gab. Darauf wurden die gesamten Filtrate mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge und mit 2 *g* Natriumhypophosphit versetzt; das Quecksilber wurde wie oben bestimmt.

L. M. Mundy und Clarice W. S. Rix[1]) haben eine Methode zur Sublimatbestimmung in Mischungen mit pflanzlichen Auszügen, aus denen das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff nicht quantitativ oder teilweise kolloidal ausgefällt wird, angegeben. Man arbeitet dabei in der Weise, daß man etwa 150 *ccm* der etwa 25%igen Sublimatlösung nach Zugabe von etwa 7% Kaliumjodid auf dem Wasserbad einengt und dabei verhindert, daß die Wasserdämpfe über die Schale streichen. Dann alkalisiert man mit Ammoniak, macht mit 1%iger Salzsäure eben sauer und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Die Mischung erwärmt man 20 min auf dem Wasserbad, sättigt nochmals mit Schwefelwasserstoff und läßt 1 Stde. stehen. Hierauf filtriert man durch einen Goochtiegel, wäscht mit 50 *ccm* kaltem Wasser, dann dreimal mit 10 *ccm* Alkohol, dreimal mit 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, nochmals mit 10 *ccm* Alkohol nach, trocknet bei 100° und wägt. 1 *g* Rückstand entspricht 1,167 *g* Sublimat.

Zur Quecksilberbestimmung in Salben, besonders in der starken Quecksilbernitratsalbe, liegen Arbeiten von W. R. Heading[2]) sowie von C. H. Hampshire und G. R. Page[3]) vor. Heading bestimmt den Quecksilbergehalt gravimetrisch. Dazu löst er die Salbe in einem gewogenem Zentrifugierglase, wäscht den Quecksilberrückstand mit dem Lösungsmittel aus und wägt ihn. Die starke Quecksilbernitratsalbe kocht Heading mit Zinkstaub in 50%iger Kalilauge, verdünnt darauf mit Wasser und reduziert mit Formaldehyd. Das gebildete Zinkamalgam wäscht er aus, löst es in Salpetersäure und bestimmt in der Lösung das Quecksilber nach Behandlung mit Permanganat rhodanometrisch. Hampshire und Page führen die Bestimmung in starker Quecksilbernitratsalbe ebenfalls rhodanometrisch aus. Sie zerstören jedoch die Salbengrundlage durch Erhitzen mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

In dem Präparat „Hydrargyrum cum Creta" bestimmen W. J. Beardsley und B. H. Styles[4]) das Quecksilber gleichfalls rhodano-

---

[1]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **5**, 438 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3337 (1933). — [2]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **7**, 406 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1418 (1935). Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **7**, 413 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1418 (1935). — [3]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **8**, 75 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1916 (1935). — [4]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **7**, 541 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1091 (1935).

metrisch. Sie lösen dazu die Substanz durch Erhitzen in verdünnter Salpetersäure und gehen dann den üblichen Weg weiter.

Auch die graue Quecksilbersalbe behandelt F. Vieböck[1]) unter Erwärmung mit Salpetersäure; er vertreibt die Stickoxyde und führt die Bestimmung rhodanometrisch zu Ende. L. W. Winkler[2]) löst die Salbe zuerst in Tetrachlorkohlenstoff und behandelt die Lösung dann in der genannten Weise weiter. Während Vieböck jedoch von 5 *g* Einwage ausgeht, wendet Winkler nur 1 *g* Salbe an.

Eine Schnellmethode zur qualitativen Prüfung von Chemikalien und Salben auf Quecksilber hat Elisabeth Tornow[3]) ausgearbeitet. Die Methode beruht auf der Bildung von Aluminiumquecksilberamalgam in alkalischer Lösung unter Zusatz von Natriumthiosulfat. Zur Ausführung gibt man etwa 0,1 *g* Salbe in ein kurzes Reagensglas von 10 *cm* Länge möglichst auf den Boden des Glases. Dann setzt man 2 *ccm* 5%ige Kalilauge und 2 *ccm* 25%ige Thiosulfatlösung zu und erhitzt etwa ½ min über kleiner Flamme. Sobald die Flüssigkeit siedet, entfernt man die Flamme und taucht eine Aluminiumfolie von 12 *cm* Länge, 5—6 *mm* Breite und 0,2—0,3 *mm* Dicke in die Flüssigkeit, wobei diese stark aufschäumt. Wenn das Schäumen nachläßt, wird wieder schwach erwärmt; die Aluminiumfolie soll etwa ¼ min in der Lösung möglichst im Schaum bleiben. Man nimmt dann die Folie heraus, spült sie mit Wasser ab und wischt mit einem trockenen Tuche nach; bei Gegenwart von Quecksilber ist die Folie mit einer weißen Schicht von Aluminiumoxyd überzogen. Wenn größere Mengen Quecksilber zugegen sind oder die Folie zu lange in der Lösung geblieben ist, erscheint der untere, eingetauchte Teil öfters grau gefärbt, der im Schaum gebliebene Teil weiß. Ist kein Quecksilber vorhanden, so bleibt die Folie unverändert oder wird durch die alkalische Lösung nur etwas heller und matter.

Nach dieser Methode wurden auch verschiedene Saatgutbeizen untersucht; bei Naßbeizen genügten dabei 0,02 *g* und bei Trockenbeizen 0,05 *g* Substanz für den Nachweis.

F. Reimers[4]) hat die von G. Spacu und G. Suciu[5]) angegebene Methode zur Bestimmung von Quecksilber an verschiedenen pharmazeutischen Präparaten nachgeprüft. Da die Methode nicht genügend genaue Resultate ergab, so hat er die ursprüngliche Vorschrift abgeändert; er nimmt eine 2 n-Kaliumjodidlösung (33 *g* in 100 *ccm*) und eine Diäthylendiaminocuprisulfat-Lösung, die 0,05 m in bezug auf Kupfer und 0,2 m in bezug auf Äthylendiamin ist. Zur Herstellung dieser Lösung benutzt Reimers eine 0,5 m-Cuprisulfatlösung (12,5 *g* Kupfersulfat in 100 *ccm*) und eine 0,5 m-Äthylendiaminlösung, die man sich durch Mischen von 20 *g* Äthylendiaminhydrat mit kaum 480 *ccm* Wasser herstellt. Diese Mischung titriert man mit n-Salzsäure gegen Methylrot und verdünnt sie dann auf 0,5 m. 10 *ccm* der Lösung sollen

[1]) Pharm. Presse **37**, Heft 47 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1210 (1932). — [2]) Pharm. Zentralhalle **72**, 609 (1931). — [3]) Angew. Chem. **45**, 707 (1932). — [4]) Arch. der Pharm. **272**, 546 (1934). — [5]) Diese Ztschrft. **77**, 334 (1929).

bei der Bestimmung nach Kjeldahl ebensoviel 0,5 n-Salzsäure verbrauchen wie bei der direkten Titration gegen Methylrot. Man mischt 20 *ccm* der Kupfersulfatlösung mit 80 *ccm* der Äthylendiaminlösung und 100 *ccm* Wasser. 0,1 *g* Quecksilber verbraucht 1 *ccm* der 2 n-Kaliumjodidlösung und 10 *ccm* des von Reimers kurz als Cu-R bezeichneten Kupferreagenses. Auf diese Weise ist die Menge der zuzusetzenden Reagenzien leicht zu berechnen. Von der 2 n-Kaliumjodidlösung soll man so viel zusetzen, daß wenigstens 0,5% Kaliumjodid im Überschuß vorhanden sind und von dem Cu-R einen Überschuß von etwa 10 *ccm*. Im übrigen verfährt man so, wie es Spacu und Suciu angeben.

Ist die Mercurisalzlösung sauer, so muß sie vor der Fällung mit Ammoniak schwach alkalisiert werden. Ist, wie bei Sublimattabletten, viel NaCl vorhanden, so muß ein größerer Überschuß an Kaliumjodidlösung zugesetzt werden, denn es ist anzunehmen, daß das Mercurichlorid in der Lösung komplex gebunden als $HgCl_4$ vorliegt.

Bei Quecksilbersalben und -pflastern wendet Reimers eine Arbeitsweise an, die er auch für Mercuroverbindungen empfiehlt. Man zieht die Salbengrundlage mit einem Lösungsmittel aus, sammelt den Rückstand auf einem Filter und verbrennt dann dieses mit dem Rückstand mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und 20 *ccm* konz. Salpetersäure, aber ohne Zusatz von Wasserstoffperoxyd, da ein nachheriger Zusatz von Permanganat eine gute Fällung verhindern würde. Die Zerstörung nimmt man in einem Kjeldahlkolben vor, auf den als Kühler ein langes, abwärts gebogenes in der Mitte birnenförmig aufgeblasenes Glasrohr mittels Schliffs aufgesetzt wird. Die Länge des Kjeldahlkolbens bis zur Biegung des Glasrohres soll 45 *cm* und die Länge des absteigenden Glasrohres 60 *cm* betragen. Dieser Apparat stellt eine Abänderung des von K. O. Møller[1]) zur Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in organischem Material beschriebenen Apparates dar. Als Vorlage dient ein Becherglas mit wenig Wasser zum Auffangen der mit den Dämpfen übergehenden Anteile. Man verdünnt die Säure nach der Zerstörung der Substanz und filtriert restlos in einen Kolben, ebenso das vorgelegte Wasser und die Waschwasser. In einem aliquoten Teil des Filtrates wird dann die Quecksilberbestimmung ausgeführt.

Bei der Gehaltsbestimmung von Sublimattabletten schlägt Ph. Horkheimer[2]) vor, eine größere Anzahl der Tabletten, etwa 30 Stück, einzeln zu wägen und von der leichtesten und der schwersten Tablette je eine Bestimmung nach dem DAB VI auszuführen.

Bei Quecksilberjodidtabletten pulverisiert man nach R. S. Roe[3]) eine etwa 60—120 *mg* Quecksilberjodid entsprechende Menge und schüttelt sie in einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen mit einer Mischung aus 30 *ccm* konz. Salzsäure, 20 *ccm* Wasser

[1]) Biochem. Ztschrft. **223**, 379 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 397 (1931). — [2]) Pharm. Ztg. **78**, 782 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1728 (1933). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **13**, 311 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 3062 (1930).

und 5 *ccm* Chloroform bis zur völligen Auflösung des Quecksilberjodids. Die Bestimmung selbst führt man durch Titration dieser Lösung mit einer KJO_3-Lösung aus, die 3 *g* bei 120° getrocknetes Kaliumjodat im Liter enthält, und man titriert bis zur Entfärbung des Choroforms; 1 *ccm* der Kaliumjodatlösung entspricht 0,00637 *g* HgJ_2. Bei Kalomelsalben entfernt man die Salbengrundlage und führt die Bestimmung im Rückstand in der beschriebenen Weise aus. Bei Quecksilberoxydsalben gibt diese Arbeitsweise keine sicheren Werte.

Eine Verbesserung der volumetrischen Bestimmung von Sublimat nach E. Rupp[1]) schlägt H. Brindle[2]) vor. Er löst 0,3 *g* Sublimat in 10 *ccm* Kaliumjodidlösung +75 *ccm* Wasser, gibt 15 *ccm* Natronlauge und 3 *ccm* Formaldehydlösung zu, verdünnt mit 10 *ccm* Wasser und schüttelt 2 min kräftig. Dann setzt er 20 *ccm* Eisessig, 35 *ccm* 0,1 n-Jodlösung und 5 *ccm* einer Mischung aus 1 Vol. Chloroform und 2 Vol. Äther zu und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Der Zusatz der Chloroform-Äthermischung bezweckt eine Verminderung der Oberflächenspannung und damit eine Beschleunigung der Reaktion zwischen Quecksilber und Jod. Auch sollen nach dieser Arbeitsvorschrift die Einflüsse von Schüttelzeit, Temperatur und Laugekonzentration sowie die schwer erkennbare Auflösung des Quecksilbers in der Jodlösung behoben werden.

F. Vieböck und Cornelia Brecher[3]) haben schon vor längerer Zeit eine größere Arbeit über Analyse, Darstellung und Zusammensetzung von Hydrargyrum salicylicum veröffentlicht. Nach den neueren Forschungen ist das Präparat als ein inneres Salz aufzufassen, das aus o- und p-Anhydrohydroxymercurisalicylsäure besteht und für das wohl die Formel $HOC_6H_3 < \begin{matrix} COO \\ Hg \end{matrix}$ gilt. Beim Ansäuern einer Lösung des Kaliumsalzes fällt dieses Salz wieder aus. Es ist in Wasser ungemein löslich und zeigt nur eine schwache, aber noch erkennbare, alkalische Reaktion. Die wäßrige 0,05 n-Lösung des Salzes rötet wohl Phenolphthalein, bläut aber nicht mehr Thymolphthalein. Da die Lösung von mercurierten Verbindungen in Jodkalium oder Thiosulfat nicht immer beständig ist und sich je nach der Haftfestigkeit des Quecksilbers verschieden schnell zersetzt, so bezeichnen die Verfasser diese Entquecksilberung als hydrolytische Entquecksilberung, die in saurer Lösung besonders schnell vor sich geht. Die Bestimmung des Quecksilbers mit Jod ist bereits früher vorgeschlagen worden, doch sind die dabei erhaltenen Resultate sehr stark von den Versuchsbedingungen abhängig. Es lassen sich jedoch auch gute Werte erhalten, wenn man die Reaktion so leitet, daß lediglich das Quecksilber und nicht auch der Wasserstoff durch Jod ersetzt wird. Man muß deshalb für eine genügend große Säure- oder Jodkaliumkonzentration sorgen. Vieböck und Cornelia Brecher geben nun verschiedene Analysenvorschriften. Zur Bestimmung mit

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 440 (1907). — [2]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **5**, 432 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3337 (1933). — [3]) Arch. der Pharm. **269**, 398 (1931).

Jod schüttelt man 0,4 *g* Substanz in einem Kolben mit einer wäßrigen Suspension von etwa der gleichen Menge Natriumbicarbonat oder Borax. Nach einigen Minuten setzt man 1 *g* Jodkalium hinzu, wobei Lösung eintritt. Dann setzt man 24—25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung hinzu, säuert mit einigen Kubikzentimetern konz. Essigsäure an und titriert das überschüssige Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück.

An Stelle der 0,1 n-Jodlösung kann man auch eine ebenso starke Kaliumjodatlösung verwenden. Hierbei muß man aber die Substanz in 2—3 *ccm* n-Lauge und etwa 10 *ccm* Wasser lösen und dann mit 5 *ccm* konz. Essigsäure ansäuern. Bei käuflichen Produkten erzielt man nur bei der letzteren Methode übereinstimmende Resultate, da sich das Quecksilbersalicylat beim Lösen in Lauge umlagert. Löst man mit Bicarbonat, so erhält man zu niedrige Werte.

Ferner schlagen die Verfasser zwei acidimetrische Bestimmungsmethoden vor.

I. Man kann das Kaliumsalz der Hydroxymercurisalicylsäure, das gegen Thymolphthalein keine alkalische Reaktion zeigt, direkt gegen diesen Indikator wie eine Säure titrieren. Wegen der Unlöslichkeit der Substanz ist die direkte Titration nicht möglich; man muß vielmehr in einem Laugenüberschuß lösen und mit Säure zurücktitrieren. Hierbei ist unbedingt Schwefelsäure und nicht Salzsäure anzuwenden, da sonst eine Störung des Gleichgewichtes eintritt und man nur einen unscharfen Endpunkt erhält.

II. Etwas langwieriger, aber leichter in der Ausführung ist folgende acidimetrische Bestimmung: Man spült etwa 0,5 *g* Substanz mit kohlensäurefreiem Wasser in einen Kolben, setzt 2—3 *ccm* 0,1 n-Lauge und 1 *g* Kaliumjodid hinzu und schwenkt um. Nach erfolgter Lösung titriert man die überschüssige Lauge langsam gegen Phenolphthalein zurück. Man erhält dabei die Salicylat-Salicylsäure. Nun gibt man 20—25 *ccm* 0,1 n-Säure hinzu, verdünnt und kocht 5—10 min am Rückflußkühler. Die vollständige Entquecksilberung erkennt man daran, daß der anfänglich vorhandene Niederschlag in Lösung geht. Nun titriert man die überschüssige Säure mit Lauge zurück. Bei dieser Titration wird auf ein Molekül mercurierter Substanz ein Äquivalent Säure verbraucht. In der Arbeit sind verschiedene Darstellungsmethoden sowie Analysen einiger im Handel befindlicher Präparate mitgeteilt.

Die Verfasser geben auch eine qualitative Reaktion zur Unterscheidung von solchen Präparaten, die auf „trockenem" und solchen, die auf „nassem" Wege hergestellt sind. Dazu mischt man eine kleine Menge des Präparates mit Jodkalium und Bicarbonat und versetzt unter Schütteln mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung. Löst sich das Präparat vollständig auf, so ist es auf trockenem Wege hergestellt. Auf nassem Wege hergestellte Präparate lösen sich nicht völlig und scheiden nach kurzem Stehen jodsalicylsaures Kalium ab. W. Dehio.

Arsen. Über die vergleichende Bewertung verschiedener Verfahren zur Bestimmung von Arsen in Arzneimittelge-

mischen haben A. Smirnowa[1]) sowie G. Weißmann und S. Babitsch[2]) Arbeiten veröffentlicht. A. Smirnowa hat die besten Resultate nach der Methode von Klein-Strisowsky-Schreiber (Fällung der aufgeschlossenen Substanz mit Schwefelwasserstoff) und mit der weiteren Behandlung nach L. Schreiber[3]) erhalten. Schreiber führt das Arsentrisulfid durch Behandlung mit Natriumnitrat und rauchender Salpetersäure in Na_3AsO_4 über und bestimmt letzteres nach Zugabe von Silbernitrat nach Volhard. Besonders gute Resultate wurden bei Präparaten erzielt, die kein Eisen enthielten.

Weißmann und Babitsch haben nicht nur verschiedene Verfahren nachgeprüft, sondern haben dabei auch die für die Methode aufzuwendende Zeit und die Kosten in Betracht gezogen. Nach ihren Angaben liefert die Methode nach L. W. Andrews und H. V. Farr[4]) nach einer Abänderung der Arbeitsweise die besten Resultate. Weißmann und Babitsch arbeiten in der Weise, daß sie Flüssigkeiten, die kein Eisen enthalten, zunächst zur Trockne verdampfen. Den Trockenrückstand oder eine feste Substanz verreibt man nach ihrer Arbeitsweise mit 5 *ccm* 20%iger Schwefelsäure, setzt tropfenweise Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung hinzu, verdünnt dann die Lösung mit 20 *ccm* Wasser und oxydiert durch Permanganatzusatz bis zur dauernden Rosafärbung. Den Überschuß entfernt man mit Oxalsäure, setzt 10 *ccm* 15%ige Natronlauge und dann 15—25 *ccm* Hypophosphitlösung (DAB VI) hinzu. Man erwärmt 15 min auf dem Drahtnetz, läßt 1 Stde. bedeckt stehen und sammelt den Niederschlag auf Glaswolle. Den ausgewaschenen Niederschlag bringt man mit der Glaswolle in einen Kolben mit eingeschliffenem Stopfen, gibt 1—2 *g* Natriumcarbonat und einen Überschuß einer 0,1 n-Jodlösung hinzu und titriert nach völliger Auflösung des Niederschlags das Jod mit Thiosulfatlösung zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung = 0,00198 *g* As_2O_3. Enthalten die Präparate Eisen, so verfährt man ebenso, setzt aber vor Zugabe der Hypophosphitlösung 0,2—0,5 *g* Stannochlorid der Lösung zu.

Andrew und Farr lösen das Arsen ebenfalls in überschüssiger Jodlösung, neutralisieren aber mit Natriumbicarbonat oder Natriumphosphat und titrieren das überschüssige Jod mit arseniger Säure.

Zur Kontrolle und zur Prüfung, ob bei der Filtration eine Oxydation des Niederschlags stattfindet, lösen Weißmann und Babitsch den Niederschlag in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd, behandeln dann die Lösung weiter mit Permanganat und Oxalsäure, setzen zum Schluß Salzsäure und Kaliumjodid hinzu und titrieren wie üblich mit Thiosulfatlösung. 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung = 0,004948 *g* As_2O_3. Die erhaltenen Resultate geben die Verfasser in einer Tabelle an.

W. Dehio.

---

[1]) Sowjet-Pharm. (russisch) **5**, 30 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1091 (1935). — [2]) Pharm. Zentralhalle **71**, 721 (1930). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 288 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **49**, 721 (1910).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 110. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abe, S. und Hara, R. Katalytische Oxydation von Cyan zu Stickoxyd 296.

Abegg, R., Auerbach, Fr. und Koppel, I. Handbuch der anorganischen Chemie IV. Band, 3. Abteilung, 4. Teil, Lieferung 1 201 [L].

Achilles, H. E. siehe Taylor, H. A.

Acker, A. siehe Maillard, A.

Adams, Eleanor G. siehe Scott, A. W.

Adams, J. E. Apparatur für die nasse Verbrennung von Böden 152.

Agostini, P. und Baldazzi, T. Verlust an Magnesium-Ionen bei der Ausfällung einiger Hydroxyde und Carbonate 202.

Alben, A. O. siehe Boggs, H. M.

Alexejewa, M. W. Bestimmung kleiner Konzentrationen von Sulfat, Sulfit und Sulfid 43.

Alten, F. und Hille, E. Colorimetrische Bestimmung von Ammoniak in kleinen Substanzmengen 154.

Altén, F. und Weiland, H. Bestimmung von Nitrat-, Harnstoff- und Ammoniakstickstoff in Mischdüngern 57.

Americain Wood Preservèrs Association. Bestimmung von Kreosot in konserviertem Holz 72.

Ammon, R. Bestimmung von Ascorbinsäure (C-Vitamin) im Harn 239.

Andreew, K. siehe Günther, P.

v. Arnim, K. siehe Grassmann, W.

Arnold, F. siehe Sartory, A.

Asmus, R. Organische Synthesen 213 [L]. — Siehe auch Gilman, H. und Mitarbeiter.

Auerbach, Fr. siehe Abegg, R.

Babitsch, S. siehe Weißmann, G.

Babitschewa, O. A. siehe Tjukow, D. M.

Bähr, O. und Wille, O. Untersuchungen über den Phosphatidgehalt von Fischen 309.

Baisse, J. siehe Pien, J.

Baker, G. W. Nachweis von Kupferspuren an einer Schere 422.

Baldazzi, T. siehe Agostini, P.

Baltes, J. siehe Kaufmann, H. P.

Bandemer, Selma L. und Schaible, Ph. J. Mikrobestimmung des Ammoniakstickstoffs in Eiern 50.

Barnett jr., J. H. siehe Susano, Ch. D.

Baroni, E. Bestimmung von Schwermetallen (Kupfer und Zink) in der Netzhaut und der Aderhaut 240.

Bartelt, E. siehe Vaubel, W.

Bascou, E. Bestimmung von Kohlenstoff in Chrom- und Ferrochrom-Stählen 357.

Battay, F. siehe Großfeld, J.

Beardsley, W. J. und Styles, B. H. Bestimmung des Quecksilbers in dem Präparat „Hydrargyrum cum Creta“ 459.

Behre, J. A. siehe Benedict, S. R.

Belenki, L. I. und Ssokolow, I. I. Analyse von Nitroso-β-Naphthol (Viridon) 47.

Benedict, S. R. und Behre, J. A. Bestimmung von Kreatinin 384.

Berliner, E. Qualitätsprüfung von Weizen und Weizenmehlen 220. — Methoden zur Feststellung von Auswuchsschäden 221.

van Bers, G. H. C. siehe de Kleermaeker, K. J. B.

Besspolow, I. J. und Generalow, W. M. Mikrobestimmung der Kohlenwasserstoff-Gruppenzusammensetzung von Crackbenzin 75.

Bhagvat, K. siehe Subrahmanyan, V.

Bidet, Anna siehe Woog, P.

Bihet, O. L. Zur elektrolytischen Heraustrennung von nichtmetallischen Einschlüssen in Stählen 354.

Biltz, W. und Marcus, E. Bestimmung von Kupfer als Ferrocyanid 270.

Bleyer, B., Schlemmer, F. und Müller-Parcham, W. Bewertungsmerkmale für Lebertran 377.

Blum, I. L. Bestimmung des Asphaltgehaltes in Rohölen 455.

Blumer, F. Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung 292.

Bodnár, J. und Nagy, V. L. Vorkommen von Pyridinbasen in Nicotinpräparaten 31.

de Boer, J. H. Bestimmung von Fluor 253.

Boggs, H. M. und Alben, A. O. Bestimmung von Zink in Böden 308.

Boisselet, L. und Rachkani, M. Wasserbestimmung in flüssigen Brennstoffen 447.

Botezatu, M. siehe Şumuleanu, C.

Bouyoucos, G. J. Bestimmung der Teilchengröße in der Bodenanalyse 153.

Boye, E. Titrimetrische Bestimmung von Kupfer 211.

Bradshaw, W. N. siehe Hothersall, A. W.

Brau, E. F. Nachweis von Kupfer 427.

Brecher, Cornelia siehe Vieböck, F.

Brenner, A. Bestimmung von Kupfer als Ferrocyanid 270.

Breton, R. siehe Manceau, P.

Brindle, H. Bestimmung von Sublimat 462.

Broquet, R. Bestimmung des Backwertes von normalem Getreide 221.

Brown, C. R. Bestimmung der Entflammungstemperaturen fester Materialien 231.

Brown, W. B. Bestimmung von Borsäure in Dörrobst 302.

Brünger, K. siehe Geilmann, W.

Bruun, J. H. und Claffey, L. W. Bestimmung der Verseifungszahl von Erdölpech 454.

Büll, R. Anwendungsmöglichkeiten der Dielektrizitätskonstante 448.

Büssem, W. siehe Krüger, Deodata.

Busch, G. Nachweis der Fleischfäulnis 48.

Byers, H. G. siehe Robinson, W. O.

Caldwell, J. R. und Moyer, H. V. Anwendung organischer Reagenzien zum Ausflocken bei der quantitativen Zinksulfidfällung 284. Quantitative Trennung des Zinks von Kobalt 285.

Candea, C. und Murgulescu, I. G. Titrimetrische Bestimmung von Blei und Molybdaten 207.

Carli, B. Nachweis und Bestimmung von Bleitetraäthyl in Treibstoffen 445.

Carpenter, F. B. und Powell, R. O. Bestimmung von Kalium in Düngemitteln 56.

Carroll, R. H. siehe Cook, Ch. A.

Carruth, F. E. Bestimmung von Gossypol 313.

de Carvalho, A. H. Bestimmung von Fluor in Mineralwässern 225.

Carver, J. S. siehe Heiman, V.

Casarès Gil, J. Nachweis von salpetriger Säure und Salpetersäure in Trinkwässern 224, 225.

Castiglioni, A. Bestimmung von o-Oxychinolin 46.

Castro, R. und Portevin, A. Untersuchung von Einschlüssen in Eisen und Stahl 354.

Caulfield, Th. H. siehe Gibson, D. T.

Chainina, S. E. siehe Danilow, W. A.

Charmetant, C. Alkohol als anodisches Depolarisationsmittel 422.

Cheifetz, E. I. siehe Scharfstein, A. I.

Chen, K. H. siehe Kao, C. H.

Chiang, C. H. siehe Pan, Z. H.

Chichester, D. F. siehe Russell, W. C.

Child, W. C. siehe Holmes, A.
Chmelewsky, A. siehe Woog, P.
Claffey, L. W. siehe Bruun, J. H.
Clark, A. R. siehe Hurd, L. C.
Clark, A. W. siehe Kertész, Z. I.
Clarke, B. L., Wooten, L. A. und Pottenger, C. H. Bestimmung von Schwefel in ferromagnetischen Legierungen 433.
Clausen, S. W. und Mc Coord, A. B. Gleichzeitige Bestimmung von Carotin und Xanthophyll 383.
Clavera, J. M. und Moreno-Martin, F. Bestimmung von höheren Alkoholen 443.
Cleghorn, R. A. siehe Jendrassik, L.
Cofman, V. Solvometer 80.
Collin, Ella M. Bestimmung von Cadmium und Nickel in Zink 423.
Collins, J. O. siehe Holmes, A.
Committee on Editing Methods of Analysis siehe Skinner, W. W.
Comrie, A. A. D. Bestimmung von Kupfer in Lebensmitteln 301.
Mc Connell, C. W., Dunham, R. E. und Stewart, J. S. Das Ostwald-Viscosimeter als Standardgerät 450.
Contzen, J. siehe Popp, M.
Cook, Ch. A. und Carroll, R. H. Extraktion von antineuritischem Vitamin (B_1) aus poliertem Reis 374.
Coombs, H. I. Aschebestimmung 76.
Cooper, C. A. und Hand, P. G. T. Bestimmung des p_H-Wertes von Labcasein 361.
Cooper, L. H. N. Bestimmung von Eisen im Meerwasser und Meerplankton 222.
Mc Coord, A. B. siehe Clausen, S. W.
Correns, A. E. Bestimmung des C-Vitamins 233.
Cox, A. B. Schwierigkeiten bei der colorimetrischen p_H-Bestimmung 36.
Crowell, W. R., Hillis, Th. E., Rittenberg, S. C. und Evenson, R. F. Jodometrische Bestimmung von Kupfer 210.
Cruse, K. Quantitative Emissionsspektralanalyse 101.
Cságoly, J. Eignungsprüfung eines Bitumens als Straßenbaustoff 454.
Curtman, L. J. und Grennslade, Th. B. Entfernen von Phosphat im qualitativen Analysengang 438.
Dalby, G. siehe Hoffman, Ch.
Dančević, L. siehe Iveković, H.
Daniel, K. Bestimmung des Fluors in Fluoriden 253.
Danilow, W. A. und Chainina, S. E. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium in Silicaten 42.
Danilow, W. A. und Tschaban, W. A. Einfluß der Alkoholkonzentration auf die Genauigkeit der maßanalytischen Magnesiumbestimmung 42.
Davies, W. L. und Gill, E. Untersuchungen über Fischaroma 374.
Davy, E. D. siehe Evans, M. D.
Dawsey, L. H. Bestimmung von schwach raffinierten Mineralölen auf der Blattoberfläche nach der Spritzung 302.
Dayan, F. siehe Woog, P.
Deines, G. Zur Bestimmung des Säuregrades von Waldböden und Humusarten 149.
Deines, G. und Kleinschmit, R. Untersuchung von Waldböden 149.
Dekay, H. G. und Jordan, C. B. Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Hyoscyamus 78.
Dellmeier, W. Über die Methoden zur Naphthalinbestimmung in Gasen und Kraftstoffen 446.
Delorme, J. siehe Riou, P.
Demmering. Optische Untersuchungsmethoden bei Abwässern 223.
Denigès, G. Nachweis von Mangan 364.
Dennstedt, M. Vereinfachte Elementaranalyse und ihre Verwendung für technische Zwecke 184.
Dennstedt, M. und Hassler, F. Bestimmung von Schwefel im Pyrit 184.
Déribéré, M. Fluorescenzindikatoren 36. — Fluorescenzeigenschaften einiger Naphtholderivate 36. — Tabellarische Zusammenstellung von Farbindikatoren 38.
Diaz-Villamil, C. Bestimmung von Barium als Oxalat 41.
Dick, L. C. Bestimmung von Natriumnitrit in Tabletten 79.
Dietrich, K. R. und Graßmann, H. Bestimmung der Säurezahl von Treibstoffspiritus 447.
van Dijk, C. P. siehe Reith, J. F.
Dima, L. siehe Spacu, G.

Diószeghy, D. Prüfung von Formsand 226.
Dittmer, J. siehe Seidel, F.
Djaditschewa, E. J. siehe Jolson, L. M.
Dobrjanski, A. F. und Tichonow-Dubrowski, N. T. Bestimmung von Benzolkohlenwasserstoffen in paraffinischem Benzin 444.
Dod, K. siehe Kirk, P. L.
Dondim, E. siehe Kangun, I.
Dresher, A. C. Bestimmung von Sauerstoff im Kesselspeisewasser 222.
Dryburgh, A. siehe Smith, A. M.
Dubský, J. V. und Langer, A. Nachweis von Calcium 41.
Dubský, J. V. und Trtílek, J. Bestimmung von Cadmium und Zink mit Aminobenzoesäuren 281.
Duclaux, J. Actualités Scientifiques et Industrielles. Leçons de Chimie physique appliquée à la Biologie. Nr. 349, Tome II, VI. Diffusion dans les Liquides. Nr. 350, Tome II, VII. Diffusion dans les Gels et les Solides. 421 [L].
Dudley, H. C. siehe Robinson, W. O.
Dunham, R. E. siehe Mc Connell, C. W.
Dunson, J. B. siehe Whitehead, T. H.
Duroudier, R. Bestimmung der Alkalimetalle in Wässern 361.

Ebaugh, I. A. Ermittlung der Eignung von Höchstdruckschmiermitteln 450.
Ebihara, T. siehe Fujita, A.
Eckart, H. Kennzeichnung von Pektinextrakten 304.
Edwards, M. W. siehe Perkins, G. W.
Eegriwe, E. Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen IV 22.
van Eekelen, Marie, Emmerie, A. und Wolff, L. K. Bestimmung von Ascorbinsäure (C-Vitamin) 237.
Ehling, L. Über die Quellen der pflanzlichen Jodversorgung 278.
Eichler, H. Qualitativer Trennungsgang der Kationen 201.
Einecke, E. Das Gallium 33 [L].
Eisenstein, A. Abhängigkeit der Kennzahlen vom Säuregehalt der Fette 127.
Elliott, G. H. Lösungsgeschwindigkeit von Tabletten 80.
Ellis, L. M. siehe Pollard, C. B.
Elmby, A. und With, T. K. Bestimmung von Ascorbinsäure (C-Vitamin) im Blut 238.
Emmanuel-Zavizziano, H. und Haissinsky, M. Elektrolyse von Titansalzlösungen 422.
Emmerie, A. siehe van Eekelen, Marie.
Enders, C. Zur Farbbestimmung in Würzen 299. — Siehe auch Nowak, G.
v. Euler, B. und v. Euler, H. Untersuchung von Lebertran 377.
v. Euler, H. siehe v. Euler, B.
Evans, A. F. Bestimmung von Schwefel in gerösteten Materialien 434.
Evans, M. D. und Davy, E. D. Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Hyoscyamus 79.
Evans, R. E. siehe Woodman, H. E.
Evenson, R. F. siehe Crowell, W. R.
Evéquoz, A. Analysenresultate reiner Kognake 443.

Faraschjan, S. P. siehe Teletow, J. S.
Feigl, F. und Frehden, O. Mikronachweis von Oxalsäure 287.
v. Fellenberg, Th. Bestimmung des Butterfettgehaltes in Speisefetten und in Lebensmitteln 365. — Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsaft und Fruchtsirup 370. — Nachweis und Bestimmung höherer Alkohole in Absinth-Imitationen 441.
Fialkow, I. und Gorodissky, W. Bestimmung von Cadmium neben Zink und Kupfer 282.
Fieger, E. A., Gray, J. und Reed, J. F. Bestimmung der austauschfähigen Basen in Böden 150.
Fife, J. G. Bestimmung kleiner Mengen Cadmium und Nickel in Zink 423.
Fink, F. Jodometrische Bestimmung der Säurezahl der Fette 124.
Fischer, Hellmut. Nachweis von Schwermetallen mit Dithizon 240.

Fischer, R. und Kofler, A. Über den Dimorphismus von Trinitroresorcin, Bromphenylhydrazin und Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazon 289.
Fitelson, J. Colorimetrischer Nachweis von Teesamenöl in Olivenöl 125.
Fitterer, G. R. und Scott, F. W. Trennen von Einschlüssen in Stahl auf elektrolytischem Wege 354.
Fleischer, H. C. Stickstoffbestimmung in Kohlen und Koks 76.
Florian, E. siehe Kaunert, P.
Foote, H. W. und Vance, J. E. Bestimmung von Kupfer in Gegenwart störender Elemente 212.
Forster, H. siehe Mohler, H.
Fořt, J. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Böden 142.
Fosse, R. Nachweis von Harnstoff 289.
Foster, Margaret D. Titrimetrische Bestimmung von Sulfat in Wasser 223.
Fraschina, C. Bestimmung des Kaliumbedürfnisses von Böden 141.
Frear, D. E. H. und Hodgkiss, W. S. Über die Genauigkeit der Bestimmung von Blei und Arsen auf Äpfeln 301.
Frehden, O. siehe Feigl, F.
Frers, J. N. und Lauckner, H. Zur maßanalytischen Bestimmung des Fluors 251.
Freund, E. und Wachtl, E. Beurteilung von Moorbreien mittels der Konsistenzmessung 441.
Friedrich, A. Absorptionsapparat für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung 292.
Fritz, H. Nachweis der Verwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren 77.
Fujita, A. und Ebihara, T. Bestimmung des C-Vitamins (Ascorbinsäure) 233.

Gaarder, T. und Grahl-Nielsen, O. Bindung und Beweglichkeit der Phosphorsäure im Boden 143.
Gad, G. Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Ammoniak in Wasser und Abwasser 224.
Gallup, W. D. Messung der Festigkeit bezw. Härte von Butterfettproben 128.
Gangl, J. Altersbestimmung fossiler Knochenfunde auf chemischem Wege 49.
Gaponenkow, T. K. Bestimmung von „gebundenem" Wasser in Hydrosolen von Pektinsubstanzen 304.
Garnier, R. und Palfray, L. Bestimmung von Äthyl- und Methylalkohol in ätherischen Ölen 46.
Garnier, R. und Sabetay, S. Analyse von bulgarischem Rosenöl 46.
Gaubert, P. Mikronachweis von Cholesterin, Harnstoff und Glycerin mittels der Bildung flüssiger Krystalle 288. — Verbindungen des Cholesterins in Form flüssiger Krystalle 288. — Nachweis von Harnstoff 289.
Gaudenzi, N. Titrimetrische Bestimmung von Calcium- und Magnesiumoxyd in Böden 147.
Gawler, C. J. Schnellbestimmung des Fettes in Kakaoprodukten 126.
Geilmann, W. und Brünger, K. Nachweis von Kupfer mit Benzoinoxim 240.
Generalow, W. M. siehe Besspolow, I. J.
Germuth, Fr. G. Bestimmung von Zink in Gold- und Bronzepigmenten 286.
Geyer, Ch. O. und Scott, F. W. Bestimmung von Schwefel in Stahl 434.
Giacalone, A. und Russo, F. Über die Mitfällung des EisenIII-sulfates mit Bariumsulfat 203.
Gibson, D. T. und Caulfield, Th. H. Mikrovolumetrische Bestimmung von Methoxyl 297.
van Giffen, H. J. Untersuchung von Tabletten 80.
Gill, E. siehe Davies, W. L.
Gilman, H. und Mitarbeiter. Organic Syntheses 213, 214 [L].
Ginsburg, L. B. siehe Jolson, L. M.
Gisiger, L. Bestimmung des Kaliumbedürfnisses von Böden 139.
Givaudon, J. siehe Woog, P.
di Gleria, J. Elektrometrische Bodenmessungen mit der Wasserstoffelektrode 151.
Gneist, K. Bestimmung der Säuren im Silofutter 61. — p_H-Zahl und Säureanalyse beim Silofutter 63. — Bestimmung der Säuren und Beurteilung des Silofutters 63.

Gobert, S. Bestimmung von Coffein in Kaffee, coffeinfreiem Kaffee und in Tee 374.

Godbole, N. N. Vergleich verschiedener Jodzahlmethoden 367.

Gössl, V. Bestimmung der p_H-Werte für forstliche Zwecke 151.

Golowaty, R. N. und Sawjalow, P. S. Bestimmung von Schwefel in Hochofenschlacken 435.

Golse, J. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer 430.

Gorbatschew, P. F. Messung der Wasserhärte 225.

Gorodissky, W. siehe Fialkow, I.

Graefe, E. Die zweckmäßigsten Untersuchungsverfahren für gebrauchte Motoröle 451.

Grahl-Nielsen, O. siehe Gaarder, T.

Grassmann, W. und v. Arnim, K. Farbreaktionen des Pyrrolidins und Prolins 215.

Graßmann, H. siehe Dietrich, K. R.

Gratschewa, O. N. siehe Polubojarinow, D. N.

Gray, J. siehe Fieger, E. A.

Gray, Ph. P. und Stone, I. M. Bestimmung von Kohlendioxyd in Bier und kohlensauren Getränken 298.

Grennslade, Th. B. siehe Curtman, L. J.

Griebel, C. und Weiß, F. Nachweis von p-Phenylendiamin in Haarfärbemitteln 157. — Nachweis von p-Phenylendiamin in Gegenwart von p-Diaminoanisol 159.

Griffith, G. siehe Martin, S.

Griffon, H. siehe Manceau, P.

Grignard, V. Traité de Chimie organique. Band IV 44 [L].

Grodman, B. Tranbestimmung in Emulsionen 379.

Groetzner, E. Bestimmung des austauschbaren Kaliums in Böden 140.

Großfeld, J. Prüfung auf Butter- und Margarinefett in der Lebensmittelkontrolle 127. — Speisefettanalyse 129.

Großfeld, J. und Battay, F. Bestimmung von Buttersäure in Lebensmitteln 61.

Grothe, H. und Savelsberg, W. Über die analytische Bestimmung des Lithiums 81.

Groves, A. W. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer 389.

Guchman, L. und Tassalowa, S. Asphaltbestimmung 454.

Günthel, M. Bestimmung freier Schwefelsäure in Verchromungsbädern 435.

Günther, P., Andreew, K. und Ringbom, A. Über den Zerfall von Bariumazid 77.

Haas, J. Bestimmung des löslichen Stickstoffs, Cyanamids, Dicyanamids und Harnstoffs in Kalkstickstoff 57.

Hackl, O. Beiträge zur Manganbestimmung in Silicatgesteinen 401. — Methoden der Manganbestimmung in Silicatgesteinen 402.

Hähnel, S. Colorimetrische p_H-Bestimmung 35.

Hähnel, S. und Holmberg, Britta. Mischindikatoren 38.

Hagemann, A. Richtlinien zur Prüfung und Bewertung von Schmiermitteln für Kraftfahrzeuge 448.

Hagemann, A. und Hammerich, Th. Prüfung von Kraftstoffen für den schnell laufenden Fahrzeug-Diesel-Motor 446.

Hager, G. Bestimmung des Senföles in Senfsamen, Senfölen, Rapskuchen u. dergl. 369.

Hahn, H., Juza, R. und Langheim, R. Zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers als Ferrocyanid. Colorimetrie mit kolloiden Lösungen III. Mitteilung 270.

Haissinsky, M. siehe Emmanuel-Zavizziano, H.

Hallik, O. Bestimmung kleiner Kaliummengen 139.

Halphen, G. Bestimmung der Borsäure 11.

Halverson, J. O. siehe Smith, F. H.

Halverson, J. O. und Smith, F. H. Einfluß der Feuchtigkeit auf die Extraktion von Gossypol aus Baumwollsamenmehl mit Äther 314.

Hamburger, H. J. Bestimmung geringer Kaliummengen im Boden 139.

Hamel, P. siehe Wachholder, K.

Hammerich, Th. siehe Hagemann, A.
Hampshire, C. H. und Page, G. R. Quecksilberbestimmung in Salben 459.
Hand, P. G. T. siehe Cooper, C. A.
Hanes, Ch. S. Bestimmung der Stärke in Pflanzen 303.
Hantzsch, A. Über farbige Salzlösungen 271.
Hara, R. siehe Abe, S.
Hara, R. und Sinozaki, H. Katalytische Oxydation von Blausäure 296.
Hardon, H. J. und Wirjodihardjo, W. Bestimmung von Magnesium in Bodenauszügen 148.
Harry, R. G. Charakteristische Daten des Dattelkernöls 370.
Hartley, O. Durchführung des Mikro-Kjeldahl-Verfahrens bei wasserunlöslichen Substanzen (Seide und Wolle) 78.
Hartmann, F. K. und Meyer, F. Über Schwankungen der Resultate von Bodenanalysen im Salzsäure-Auszug 146.
Hartnagel, J. siehe Mohler, H.
Hassler, F. siehe Dennstedt, M.
Haun, F. und Müller, F. W. Bestimmung des Wassergehaltes in Fischmehlen 309.
ten Have, J. siehe Maschhaupt, J. G.
Heading, W. R. Quecksilberbestimmung in Salben 459.
Hecht, F. Über die Anwendung mikroanalytischer Methoden in der Gesteinsanalyse 385. — Anwendungen und Behelfe zur Mikro-Gesteinsanalyse 386.
Heck, A. F. Bestimmung des Phosphorsäure-Bindungsvermögens von Böden 143.
Heesterman, I. E. Colorimetrische Bestimmung der Salicylsäure 217.
Hegedüs, M. Bestimmung des Zinns auf jodometrischem Wege 338.
Heiman, V. und Carver, J. S. Eiklar-Index als Maß für die Qualität von Eiern 50.
Hemmeler, A. Bestimmung von Kupfer mit Hexamethylentetramin 426.
Henzi, M. siehe Philippe, E.
Herzner, R. und Mann, O. Zur Beurteilung der Frische von Fleisch 6.
Herzner, R. A. Bestimmung des Nährstoffgehaltes der Böden mittels des Amalgam-Verfahrens 144.
Hessel, G. Bestimmung von Cadmium in tierischem Gewebe 263.
Heuberger, K. Zinnbestimmung in Weißblech 415.
Hibbard, P. L. Zur Schätzung des verfügbaren Bodenphosphors 143.
Hille, E. siehe Alten, F.
Hillis, Th. E. siehe Crowell, W. R.
Hiltner, W. Bestimmung kleinster Mengen Kupfer und Mangan in Geweben 241.
Hirsch, P. siehe Tillmans, J.
Hissink, D. J. Bestimmung der austauschfähigen Alkalibasen im Boden 145.
Hitch, A. R. Zersetzung von Bariumazid 77.
Hitchens, R. M. Bestimmung von Salzen organischer Säuren 47.
Ho, K. siehe Wan, C. S.
Hodgkiss, W. S. siehe Frear, D. E. H.
Hoffman, Ch., Schweitzer, R. und Dalby, G. Bestimmung der Milchtrockensubstanz in Weißbrot 221.
Holländische Untersuchungsanstalt für Futtermittel (Wageningen). Bestimmung des Rohfettes in Futtermitteln 156.
Holleman, A. F. Lehrbuch der anorganischen Chemie 21. Auflage 421 [L].
Holmberg, Britta siehe Hähnel, S.
Holmes, A., Collins, J. O. und Child, W. C. Änderung der Duktilität von Asphalten in Abhängigkeit von der Temperatur 454.
Holmes, A. D. und Tripp, F. Feststellung von Farbstandards für Lebertran 378.
Holthaus, C. Bestimmung von Schwefel in Ferrolegierungen 434.
Horkheimer, Ph. Gehaltsbestimmung von Sublimattabletten 461.
Hothersall, A. W. und Bradshaw, W. N. Elektrolytische Zinnbestimmung in Weißblech 418, 420.
Hoton, L. Unterscheidung von reiner und verfälschter Butter 129.

Houghton, R. E. Bestimmung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 218.
Howard, H. C. siehe Smith, R. C.
Hubbard, W. S. siehe Siebenberg, W. M.
van der Hulst, L. J. N. Untersuchung fetter Öle mit Hilfe der Absorptionsspektren 123.
Hurd, L. C. und Clark, A. R. Bestimmung von metallischem Kupfer neben den beiden Oxyden 426.
Hutchinson, H. B. und McLennan, K. Bestimmung der Kalkbedürftigkeit von Böden 148.

Ichihara, K. siehe Yamasaki, R.
Ihlow, Fr. Bedeutung des Fornetographen in der Müllerei 220.
Illarionow, W. W. und Kogan, I. S. Mikrobestimmung der Acidität von fetten Ölen 366.
Immendorff, H. Kieselsäurereiche Kalke als Düngemittel 55.
Ionesco-Matiu, A. und Popesco, A. Gehaltsbestimmung von Arzneimitteln nach der mercurimetrischen Methode 457. — Bestimmung von biologischen Substanzen nach der mercurimetrischen Methode 457.
Issoglio, G. Untersuchungen über Fettzersetzung 2.
Iveković, H. und Dančević, L. Bestimmung von Jod in Mineralwasser 363.
Iwamoto, K. Mikrokryoskopische Molekulargewichtsbestimmung 77.
Iyer, C. R. H. und Rajagopalan, R. Bestimmung von Stickstoff und Kohlenstoff im Boden 152.

Jacob, K. D. siehe Reynolds, D. S.
Jamieson, G. S. Jodometrische Bestimmung von Zinn 339.
Jellinek, K. Lehrbuch der physikalischen Chemie. 5. Band (Lieferung 3). Grenzflächenerscheinungen, chemische Kinetik, Elektrolyse, Aufbau der Materie, Photochemie. 1. und 2. Auflage 200 [L].
Jendrassik, L. und Cleghorn, R. A. Photometrische Bestimmung des Blutbilirubins 382.
Jeremenko, L. T. siehe Tananajew, N. A.
Jesser, H. und Thomae, E. Zur Untersuchung von Speiseölen 126. — Jod-Luft-Untersuchungen 275.
Jílek, A. und Kota, J. Bestimmung von Blei und seine Trennung von Silber 208.
Joffe, J. S. und Kardos, L. T. Bestimmung von Titan im Boden 147.
Johnson, Elisabeth L. siehe Kelly, Margaret W.
Johnson, S. W. und Zilva, S. S. Vorkommen von Ascorbinsäureoxydase in pflanzlichen Produkten 239.
Jolson, L. M., Djaditschewa, E. J. und Ginsburg, L. B. Neue Schnellmethode zur Bestimmung des Sulfidschwefels 184.
Jordan, C. B. siehe Dekay, H. G.
Jouniaux, A. Actualités Scientifiques et Industrielles. Leçons de Chimie analytique. Volumétrie 424 [L].
Jung, E. Untersuchung von Verwitterungsböden 153.
Jung, W. siehe Wolf, L.
Juza, R. siehe Hahn, H.
Juza, R. und Langheim, R. Zur colorimetrischen Bestimmung des Cadmiums als Sulfid. Colorimetrie mit kolloiden Lösungen II. Mitteilung 262. — Colorimetrie mit kolloiden Lösungen I. Mitteilung 262.

Kahane, E. Beseitigung des Phosphat-Ions aus der Ammoniumsulfidgruppe 202.
Kahler, H. L. siehe Sheen, R. T.
Kaltman, Helena siehe Naegeli, C.
Kangun, I. und Dondim, E. Bestimmung von Schwefel in Schwefelkiesen 42.
Kao, C. H. und Chen, K. H. Nachweis von Kupfer mit p-Homosalicylaldoxim 208.
Kar, H. A. Bestimmung von Kupfer in Kupfer-Molybdänstählen 213. — Bestimmung kleiner Mengen Schwefel in Eisen, Chrom, Nickel und Molybdän 432.
Karaoglanov, Z. Bestimmung von Chromsäure 348.
Kardos, L. T. siehe Joffe, J. S.
Karlow, K. N. Bestimmung der Tonsubstanz und der Feuchtigkeit in Formsand 228.
Karlsson, L. J. Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Luft 436.

Karsten, P. Colorimetrische Bestimmung der Salicylsäure 217.
Kaufmann, H. P. Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten 368.
Kaufmann, H. P. und Baltes, J. Die „Dienzahl", eine neue Kennzahl der Fette 122.
Kaunert, P. und Florian, E. Bestimmung von Teeranteilen in bituminösen Gemischen 453.
Keler, E. K. und Sacharow, A. I. Bestimmung der thermischen Widerstandsfähigkeit feuerfester Materialien 306.
Kelly, Margaret W. und Johnson, Elisabeth L. Nachweis von Zink 282.
Kendall, E. C. Bestimmung von Jod in organischen Stoffen 297.
Kerppola, W. Bestimmung von Bilirubin im Serum 381.
Kertész, Z. I. Bestimmung der Qualität von grünen Erbsenkonserven 300.
Kertész, Z. I., Kokoski, F. J. und Clark, A. W. Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Düngemitteln 56.
Keseling, J. Bestimmung der Milchsäure im Silofutter 63.
Keys, A. siehe Krogh, A.
Kiladse, D. N. siehe Tananajew, N. A.
Kirchberg, H. siehe Strohecker, R.
Kirk, P. L. und Dod, K. Mikrobestimmung von Jod in organischen Verbindungen 297.
Kirner, W. R. Mikroanalyse fester Brennstoffe 75. — Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in festen Brennstoffen 76. — Analyse reiner, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthaltender Verbindungen 295.
Kirssanoff, A. T., Kirssanowa, E. E., Kowalew, J. A. und Luzernowa, G. A. Chemische Bestimmung der Kalibedürftigkeit von Böden 141.
Kirssanowa, E. E. siehe Kirssanoff, A. T.
Kiyota, H. Elektrolytische Bestimmung von Zink 283.
de Kleermaeker, K. J. B. und van Bers, G. H. C. Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Kunstdüngern 57.
Kleinschmit, R. siehe Deines, G.
Kling, W. und Püschel, F. Bestimmung von Gardinol und Brillantavirol 66.
Kljatzkin, I. M. Berechnung der Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffgemischen 448.
Koblic, J. Der Kaffee 440 [L].
Koch, F. C. siehe Waterman, R. E.
Kocsis, E. A. und Vass, P. Bestimmung der Verseifungszahl des Paprikaöles 124.
Koeppel, M. E. Bewertung von Lebertran 378.
Köster, A. Bestimmung des Wassergehaltes von Getreide und Mehl 219.
Köttgen, P. p_H-Messung als unzureichendes Kriterium für die Reaktionsverhältnisse eines Bodens 149.
Kofler, A. siehe Fischer, R.
Kogan, I. S. siehe Illarionow, W. W.
Kohman und Sanborn. Zinnbestimmung in Weißblech 418.
Kokoski, F. J. siehe Kertész, Z. I.
Kollmann, F. Holz als Roh- und Werkstoff (Zeitschrift) 443 [L].
Koolhaas, D. R. siehe Rowaan, P. A.
Koppel, I. siehe Abegg, R.
Kossendey, F. siehe Zwieg, W.
Kota, J. siehe Jílek, A.
Kowalew, J. A. siehe Kirssanoff, A. T.
Kraft-Ström, H., Wülfert, K. und Sydnes, O. Bestimmung von Blei im Blut 316.
Krantz, J. C. siehe Oakley, Margarethe.
Krause, L. E. und Ssokolow, P. I. Widerstand von Elektrolyten 422.
Krauss, J. Bestimmung des austauschfähigen Kaliums im Boden 138. — Bestimmung von Strychnin in Strychningetreide 312.
Kremer, J. N. siehe Tananajew, N. A.
Kresse, H. Haftfestigkeit und Gütebestimmung von Emulsionsbitumen 454.
Kringstad, H. Absorptionsfähigkeit von Olivenölen im Ultraviolett 123.
Krogh, A. und Keys, A. Bestimmung von gelöstem organischen Stickstoff in Meerwasser 223.

Kroll, B. B. siehe Ssemenido, J. G.
Krüger, Deodata, Büssem, W. und Tschirch, E. Über die Bildung farbiger Niederschläge von Kupferrhodanid 431.
Krylova, N. N. siehe Smorodinzew, I. A.
Kuchler, L. F. Beurteilung von Silofutter 62.
Kühl, H. Verfahren zum Nachweis der gleichen Herkunft von Weizenmehlen 220.
Kühne siehe Steinbrecher, H.
Kuhlberg, Leonid. Mikronachweis von Kupfer 427.
Kuhlberg, L. M. Nachweis geringer Mengen Zink 283. — Nachweis von Kupfer neben allen andern Kationen 428.
Kuhn, A. siehe Tillmans, J.
Kuhn, R. und Roth, H. Zur Methylimid-Bestimmung 77.
Kulka, M. siehe Sandin, R. B.
Kutzelnigg, A. Darstellung von ziegelrotem Zinkoxyd 283.

Mc Lachlan, Th. und Matthews, D. M. Bestimmung von elementarem Schwefel 431.
Lang, F. Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in marktüblichem Benzin 444.
Langer, A. Bestimmung von Menthol in Salben neben Methylsalicylat 159. — Siehe auch Dubský, J. V.
Langheim, R., siehe Hahn, H.; Juza, R.
Laník, J. siehe Němec, A.
Lauckner, H. siehe Frers, J. N.
Laufer, G. Einfluß der Jahreszeit auf den Ausfall von Düngungsversuchen nach der Keimpflanzenmethode 141.
Lavollay, J. Zur Bestimmung der austauschfähigen Gesamtbasen in Böden 150.
Lea, C. H. Nachweisreaktionen für die Ranzidität von Fetten 8.
Lebbin, G. Die Färbung der Lebensmittel und sonstige Farbveränderungen 439 [L].
Mc Lennan, K. siehe Hutchinson, H. B.
Lepper, W. Bestimmung der flüchtigen Säuren im Sauerfutter 64.
Licence, A. B. C. Bestimmung des Verhältnisses von Bitumen und Teer in Mischungen 453.
Lieck, H. siehe Lund, H.
Liem, H. T. Bestimmung der p_H-Werte einiger Alkaloidsalze 40.
Lipsett, S. G. Nachweis verschiedener Gummiarten 204.
Lockwood, H. C. Ermittlung von Metallteilen in Manufakturwaren 68.
Logufa (Vereinigung Deutscher Lohngummierungsfabriken). Methode zur Bestimmung von Kupfer und Mangan in gummierten Geweben 245.
Lortie, L. Neue Methoden in der qualitativen Analyse 203.
Lucas, C. C. siehe Ross, J. R.
Lüchow, G. siehe Serger, H.
Lund, H. und Lieck, H. Bestimmung von Ascorbinsäure (C-Vitamin) 239.
Lund, J. Kennzahlen von Tranen und ihre Beeinflussung durch äußere Faktoren 369.
Lundegårdh, H. Untersuchung des Nährstoffgehaltes schwedischer Böden 142.
Luts, K. Zur Bestimmung der Mineralsubstanz fester Brennstoffe 406, 411.
Lux, H. Bestimmung kleiner Mengen Zink in biologischen Stoffen 320.
Luzernowa, G. A. siehe Kirssanoff, A. T.

Mc Mahon, W. siehe Waterman, R. E.
Mahr, C. Nachweis und Bestimmung von Kupfer 209.
Maillard, A. und Acker, A. Fällung von asphaltischen Niederschlägen mit Normalbenzin 456.
Mallison, H. Klebekraft von Straßenteer 454.
Manceau, P, Griffon, H. und Breton, R. Bleigehalt einiger Getränke und Konserven 373.
Mann, O. siehe Herzner, R.
Mannes, M. J. siehe Pieters H. A.
Marcelet, H. Analyse der Kohlenwasserstoffe, die im Raffinationsprozeß von Fetten bei der Desodorisierung entfernt werden 368.
Marcus, E. siehe Biltz, W.

Marder, M. Ermittlung der Zusammensetzung von Kraftstoffen 444.
Marek, I. Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung 294.
Marimpietri, L. siehe Tommasi, G.
Martin, R. siehe Pien, J.
Martin, S. und Griffith, G. Nasse Verbrennung des Kohlenstoffs in Böden 152.
Martini, L. Titration von Hypophosphiten 438.
Maschhaupt, J. G. und ten Have, J. Bestimmung der Bodenreaktion und des Kalkzustandes 148.
Masling, T. Chemische Methode zur Bestimmung des Brot-Aromas 219.
Matthews, D. M. siehe Mc Lachlan, Th.
Mautner, S. Über die Acidität der Böden 149.
Mehlenbacher, V. C. Farbteste für Kapoköl 125.
Mehlig, J. P. Photometrische Bestimmung von Kupfer 429.
Merten, H. Mikrobestimmung von Schwefel 77.
Metzger, A. siehe Weidmann, U.
Meurice, Ch. Bestimmung der Phosphatide in Schokolade 130.
Meyer, F. siehe Hartmann, F. K.
Meyer, J. siehe Sartory, A.
Meyer, K. H. Bromitration von Keto-Enol-Gemischen 45.
Mignolet, J. Bestimmung von Aluminium in Gußeisen, Stählen und Chromstählen 356.
Mileff, D. P. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln und pflanzlichen Stoffen 55.
Miller, M. siehe Niklas, H.
Mirer, E. Bestimmung der Trübstoffe in pflanzlichen Ölen 124.
Mironoff, J. Oxydimetrische Bestimmung von Nickel und Kupfer 431
Mohler, H. und Forster, H. Zur Bestimmung des Wasserzusatzes in Milch 359. — Bestimmung des Wasserzusatzes in Rahm 360.
Mohler, H. und Hartnagel, J. Bestimmung von Kupfer in Lebensmitteln 372.
Moreno-Martin, F. siehe Clavera, J. M.
Morton, F. Bestimmung von Blei im Harn 318.
Mottier, M. Oxydation von Lebertran und Bestimmung von Antioxydationsmitteln 379.
Moyer, H. V. siehe Caldwell, J. R.
Müller, F. W. siehe Haun, F.
Müller-Parcham, W. siehe Bleyer, B.
Mundy, L. M. und Rix, Clarice W. S. Sublimatbestimmung in Mischungen mit pflanzlichen Auszügen 459.
Murgulescu, I. G. siehe Candea, C.

Nadai, G. Schnellverfahren zur Ermittlung der Eierzahl in Teigwaren 50.
Naegeli, C. und Kaltman, Helena. Analyse von Haarfärbemitteln 159.
Nagy, V. L. Einfache und schnelle analytische Methoden zur Bestimmung des Wirkungssubstanzgehaltes von Pflanzenschutzmitteln. VII. Mitteilung: Die mikrotitrimetrische Bestimmung des Nicotins in Pflanzenschutzmitteln 29. — Mikrobestimmung von Nicotin im Tabakrauch 30. — Siehe auch Bodnár, J.
Narayanayya, Y. V. siehe Subrahmanyan, V.
Naumann, H. N. Bestimmung von Urobilinogen und Urobilin 380. — Nachweis von Bilirubin in Harn 383.
Němec, A. und Laník, J. Bestimmung des Kaliumgehaltes bei Bodenuntersuchungen mit Hilfe der Kobaltinitrit-Methode 136.
Němec, A. und Pohl, H. Zur Bestimmung der pflanzenzugänglichen Bodenphosphorsäure nach Dirks 142.
Neogi, S. Methode zur Prüfung von Raps- und Senfsamenölen 126.
Neugebauer, V. Einfluß der Filter auf die p_H-Werte der Filtrate bei den colorimetrischen Bestimmungen der Bodenreaktion 150.
Neuweiler, W. Fermentmethode zur Bestimmung von C-Vitamin und Vorkommen von Ascorbinsäureoxydase in pflanzlichen Produkten 239.
Nickolls, L. C. Erkennung von Haschisch (Indischem Hanf) 373.
Nielsen, N. Stickstoffgehalt einzelner Getreidekörner 441.

Nikiforow, J. A. Bestimmung der Härte des Wassers 223.
Niklas, H. und Miller, M. Bodenuntersuchungen mittels der Aspergillus- und der Keimpflanzen-Methode 135.
Niklas, H. und Vilsmeier, G. Mikrobiologische Bodenuntersuchungsmethoden 135.
Nikolow, Chr. Bestimmung von Zink in Kupferlegierungen 286.
Noack, K. Ermittlung der Verdampfbarkeit von Schmiermitteln für Verbrennungskraftmaschinen 450.
Nowak, G. und Enders, C. Bestimmung von Wasser in Gerste, Malz und Hopfen 299.
Nowicki, B. siehe Terlikowsky, F.
Nümann, W. Bestimmung der Härte in natürlichen Gewässern 361.

Oakley, Margarethe und Krantz, J. C. Pufferkapazität des Tomatensaftes 301.
Ohle, W. Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs 221.
Olliver, M. Ascorbinsäuregehalt von Früchten und Gemüsen unter Berücksichtigung des Einflusses von Kochen und Konservieren 371.
Opieńska-Blauth, J. Bestimmung von Strophanthin in Strophanthus-Samen und -Tinkturen 79.
Ostoschewski, J. Schnellbestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von keramischen Materialien 307.
Ottensmeyer, H. siehe Weltzien, W.

Page, G. R. siehe Hampshire, C. H.
Palfray, L. siehe Garnier, R.
Pan, Z. H. und Chiang, C. H. Bestimmung von Zink als Pyrophosphat 284.
Parnas, J. K. und Wagner, R. Mikrodestillationsapparat 30.
Parry, E. J. und Seager, J. H. Untersuchung von bulgarischem Rosenöl 46.
Patzsch, H. Unterscheidung von Butter aus pasteurisiertem und aus nicht pasteurisiertem Rahm 129.
Pedersen, C. J. Bestimmung von Gardinol und Brillantavirol 66.
Peltzer, J. Bestimmung des Fettgehaltes von Käse 52.
Perkins, G. W. und Edwards, M. W. Bestimmung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 218.
Perschin, I. W. Prüfung der Haltbarkeit von Salzheringen 49.
Pestow, N. E. Bestimmung von Phosphorsäure in Düngemitteln 56.
v. Pezold, E. Zur Analyse aschenreicher Brennstoffe 406. — Bestimmung der Mineralsubstanz fester Brennstoffe 406, 408, 411. — Gewinnung und Untersuchung von festen bituminösen Produkten aus estländischem Brennschiefer 409, 411.
Pfeilsticker, K. Bestimmung der jährlich verfügbaren Nährstoffmengen im Boden 141.
Pharmazeutischer Unterausschuß der englischen Pharmacopoe-Kommission. Herstellung des Antimontrichlorid-Reagenses zur Wertbestimmung von Lebertran 376.
Philippe, E. und Henzi, M. Untersuchung und Beurteilung von Eierteigwaren 372.
Piccinini, C. Potentiometrische Bestimmung von Kupfer in Stahl 212.
Pichard, G. Bestimmung der organischen Substanz im Boden 151.
Pien, J. Färbung von Käserinde 375.
Pien, J., Baisse, J. und Martin, R. Beitrag zum Studium des Diacetyls 375.
Pieters, H. A. und Mannes, M. J. Bestimmung von Stickstoff in Düngesalzen 56.
Pieters, H. A. J. Bestimmung von Kupfer in Weißmetall 212.
Pijanowski, E. Aciditätsbestimmung im Butterplasma 125.
Pincass, H. Analyse von Hautcreme 159.
Pire, L. R. Bestimmung von Blei in pyritischen Erzen 208.
Pizer, N. H. Bestimmung des Säuregrades von Milch 361.
Platenius, H. Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Schwefelverbindungen und der Schärfe in Zwiebeln 300.
Pohl, H. siehe Němec, A.

Poljakin, J. Bestimmung der Kohlenwasserstoffgruppen in Benzin 444.
Pollard, C. B. und Ellis, L. M. Bestimmung des Holzöles im Mehl und im Preßkuchen 130.
Polubojarinow, D. N. und Gratschewa, O. N. Bestimmung des Brenngrades von Schamotte 307.
Popesco, A. siehe Ionesco-Matiu, A.
Popow. Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in Kohlenkiesen 184.
Popow, P. G. Reaktion auf Cadmium 281.
Popp, M. und Contzen, J. Untersuchung und Beurteilung der Kalkdüngemittel 53.
Portevin, A. siehe Castro, R.
Pottenger, C. H. siehe Clarke, B. L.
Powell, R. O. siehe Carpenter, F. B.
Preußische Geologische Landesanstalt. Verfahren zur Bestimmung der löslichen Kieselsäure im Boden 146.
Prodinger, W. Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse 205 [L].
Pucher, G. W., Sherman, Caroline C. und Vickery, H. B. Bestimmung von Citronensäure 314.
Pucher, G. W., Vickery, H. B. und Wakeman, A. J. Bestimmung organischer Säuren in pflanzlichen Geweben 316. — Bestimmung von Äpfel- und Citronensäure in pflanzlichen Geweben 316.
Püschel, F. siehe Kling, W.
Puksov, A. Zur Bestimmung der Mineralbestandteile fester Brennstoffe 410, 411.
Pyke, M. Colorimetrische Methode zur Messung der Ranzidität von Öl 125.

Quartaroli, A. Bestimmung des löslichen Kalkes und Magnesiums im Boden 148.

Raadsveld, Chr. W. Jodometrische Bestimmung von Zink 283.
Rachkani, M. siehe Boisselet, L.
Rähesoo, K. Untersuchung von galenischen Präparaten und Drogen 458.
Rajagopalan, R. siehe Iyer, C. R. H.
Rasch. Untersuchung von Brennstoffen und Tonen 411.
Rasorenow, A. S. siehe Ssurowzew, W. W.
Rath, K. P. siehe Schild, E.
Reed, J. F. siehe Fieger, E. A.
Reif, G. Reaktionen der Lorchel 303.
Reimers, F. Bestimmung von Quecksilber in pharmazeutischen Präparaten 460.
Reith, J. F. Bestimmung von Jod in Regenwasser 278.
Reith, J. F. und van Dijk, C. P. Unterscheidung von raffiniertem und nicht raffiniertem Schweineschmalz 124.
Remenec, M. Nachweis von Arsen in Gelatine 304.
Remy, H. Grundriß der anorganischen Chemie 33 [L].
Reynolds, D. S. Zur Verflüchtigung des Fluors als Siliciumtetrafluorid 251.
Reynolds, D. S. und Jacob, K. D. Bestimmung von Fluor 253.
Reynolds, D. S., Ross, W. H. und Jacob, K. D. Zur Verflüchtigung des Fluors als Siliciumtetrafluorid 251.
Ricci, J. E. Bestimmung der Alkalisulfate durch direkte Titration 44.
Richards, C. A. Bestimmung der toxischen Wirkung von Holzkonservierungsmitteln 72.
Richter, D. A. siehe Ugnjatschew, N. J.
Riehm, H. Sedimetrische Bestimmung von Kalium im Boden nach der Kobaltinitritmethode 138.
Ringbom, A. siehe Günther, P.
Rinne, R. Bestimmung von Aluminium in der Bodenanalyse 147.
Riou, P. und Delorme, J. Bedeutung der Bleizahl für Ahorn- und Rohrzucker 440.
Rittenberg, S. C. siehe Crowell, W. R.
Rix, Clarice W. S. siehe Mundy, L. M.
Robinson, W. O. Bestimmung des Selengehaltes von Weizen 371.
Robinson, W. O., Dudley, H. C., Williams, K. T. und Byers, H. G. Bestimmung von Selen in Weizen 372.

Roe, R. S. Gehaltsbestimmung von Quecksilberjodid-Tabletten 461.
Ross, H. E. Bestimmung des Fettgehaltes von Käse 51.
Ross, J. R. und Lucas, C. C. Bestimmung von Blei im Harn 318.
Ross, W. H. siehe Reynolds, D. S.
Roth, H. siehe Kuhn, R.
Rowaan, P. A. und Koolhaas, D. R. Bestimmung von Citronellal in Javacitronenöl 160.
Roy, S. N. Maßanalytische Bestimmung von Blei 206.
Rudnitzki, S. Nachweis von Sulfit 436.
Rudow, H. siehe Weyl, W.
Ruff, O. Einführung in das chemische Praktikum, 2. Auflage 421 [L].
Rupp, E. Bestimmung von Chloralhydrat 161.
Russell, W. C., Taylor, M. W. und Chichester, D. F. Bestimmung von Carotin in pflanzlichem Gewebe 218.
Russo, F. siehe Giacalone, A.

Sabetay, S. Spezifität einiger Farbreaktionen der ätherischen und fetten Öle und des synthetischen Parfüms 366. — Siehe auch Garnier, R.
Sacharow, A. I. siehe Keler, E. K.
Salgado, M. L. M. Bestimmung der austauschfähigen Alkalibasen im Boden 145.
Samuel, B. L. Photometrische Bestimmung von Blei 206.
Sanborn siehe Kohman.
Sander, A. Bestimmung der Mineralbestandteile fester Brennstoffe 406, 411.
Sander, F. Bestimmung von Jod in Trink- und Mineralwasser 224.
Sandin, R. B., Kulka, M. und Woolley, D. W. Bestimmung der Neutralisationszahl der höheren Fettsäuren 367.
Sanfourche, A. Le Controle Analytique dans l'Industrie chimique minérale 53 [L].
Sartory, A., Sartory, R., Meyer, J. und Arnold, F. Über die Bestimmung des Phosphorsäure- und Kalibedürfnisses von Böden 142.
Sartory, R. siehe Sartory, A.
Sarudi (v. Stetina), I. Beiträge zur Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarsenat 117.
Savelsberg, W. siehe Grothe, H.
Saville, F. C. Härtebestimmung in Wässern 363.
Sawjalow, P. S. siehe Golowaty, R. N.
Schäfer, H. Nachweis und halbquantitative Bestimmung der Borsäure mit Hilfe des Curcuma-Farbstoffes in stark saurer Lösung 11. — Über den Nachweis von Zirkon, Titan und Wolfram mit dem Farbstoff der Curcumawurzel in saurer Lösung 18.
Schaible, Ph. J. siehe Bandemer, Selma L.
Scharfstein, A. I. und Cheifetz, E. I. Bestimmung der Porosität feuerfester Materialien 307.
Scheumann, W. W. Über die Flüchtigkeit von Motorenbenzin 445.
Schild, E. und Rath, K. P. Untersuchung verschieden gelöster Malze 298.
Schild, E. und Stricker, F. Bestimmung von Tryptophan in Bierwürzen 298.
Schlatter, H. siehe Wolf, L.
Schleicher, A. Die Emissionsspektralanalyse als physikalisches Verfahren der analytischen Chemie 94.
Schlemmer, F. siehe Bleyer, B.
Schmeling, F. Aschebestimmung in gebrauchten Ölen 451.
Schmid, Hans. Bestimmung von Jod 275.
Schmidt, O. Über einen p_H-Generalindikator 40.
Schober, K. Bestimmung des Düngebedürfnisses von Böden 144. — Siehe auch Sekera, F.
Schoberth, H. Mechanische und calorimetrische Trübungsmessungen in Bier 299.
Schöller, R. siehe Wenusch, A.
Schoeller, W. R. The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium 280 [L].
Schoklitsch, K. Mikroanalyse von Silicaten 402.
Scholder, R. Über anionisches Eisen 414.
Schpak, M. A. und Schubajew. Bestimmung von Aluminium in Wasser 222.

Schtscherbakowa, E. A. Quantitative Analyse technischer Xanthogenate 130.

Schub, M. E. siehe Wassiljew, A. A.

Schubajew siehe Schpak, M. A.

Schut, W. Bestimmung von Lecithinphosphorsäure in Eierbackwaren und Advocaat 51.

Schweitzer, R. siehe Hoffman, Ch.

Schweizerischer Verein analytischer Chemiker. Schweizerisches Lebensmittelbuch, 4. Auflage 439 [L].

Schwicker, A. Maßanalytische Notizen 161.

Scott, A. W. und Adams, Eleanor G. Organisches Reagens für Cadmium 280.

Scott, F. W. Bestimmung geringer Mengen freier Schwefelsäure 435. — Siehe auch Fitterer, G. R.; Geyer, Ch. O.

Seager, J. H. siehe Parry, E. J.

Seidel, F. Über Keto-Enol-Gemische 45.

Seidel, F., Thier, W., Uber, A. und Dittmer, J. Zur Bestimmung von Keto-Enol-Gemischen 45.

Seifensiederzeitung. Titration dunkler Fette, Harze u. dergl. 368.

Sekera, F. Mikrodüngungsversuch 134.

Sekera, F. und Schober, K. Bestimmung des Kali- und Phosphorsäurebedürfnisses des Bodens 132.

Selke, W. Mikrobestimmung von Kalium in Böden 136.

Selvey, E. H. Colorimetrische Bestimmung von freiem Kohlenstoff in Teer 456.

Semljanizyn, W. P. Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in Kohlenkiesen 185.

Serger, H. und Lüchow, G. Nachweis der Grünung von Gemüse- und Obstkonserven 299.

Sgarzi, L. siehe Votoček, E.

Sheen, R. T. und Kahler, H. L. Direkte Titration von Sulfaten 43.

Sherman, Caroline C. siehe Pucher, G. W.

Shupe, I. S. Nachweis und Bestimmung von Dinitrophenol in Tabletten und Kapseln 80.

Siebenberg, W. M. und Hubbard, W. S. Bestimmung von Eisen in Bier 298. — Nachweis von Teesamenöl in Olivenöl 126.

Sigwalt, R. siehe Woog, P.

Simon, K. Untersuchung von Humusstoffen 153.

Sinozaki, H. siehe Hara, R.

Skinner, W. W. und Committee on Editing Methods of Analysis. Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists 4. Auflage 52 [L].

Smirnowa, A. Bestimmung von Arsen in Arzneimittelgemischen 464.

Smith, A. M. Bestimmung der austauschfähigen Alkalibasen im Boden 146.

Smith, A. M. und Dryburgh, A. Bodenuntersuchungen mittels der Aspergillus-Methode 136.

Smith, F. H. siehe Halverson, J. O.

Smith, F. H. und Halverson, J. O. Bestimmung von Gossypol in Baumwollsamenmehl 313.

Smith, R. C. und Howard, H. C. Bestimmung des Molekulargewichts fester Brennstoffe 77.

Smorodinzew, I. A. und Krylova, N. N. Bedeutung des Ammoniak- und Aminostickstoffs für die Beurteilung der Fleischqualität 48.

Smyschljajew, G. Bestimmung der Haftfestigkeit von Schmierölen 450.

Sozański, S. siehe Terlikowsky, F.

Spacu, G. und Dima, L. Über eine neue gravimetrische und eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Anilins in verdünnter wäßriger Lösung 25.

Spausta, F. Veränderung der Autoöle beim Gebrauch im Motor 451.

Spengler, W. Ein Beitrag zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten 321. — Über die Zusammensetzung des acetonierten Lorenz-Niederschlages 323. — Aufschluß von Apatiten mit Schwefelsäure 331, 332.

Sreenivasan, A. Bestimmung von Stickstoff im Boden 152.

Ssachijew, I. Bestimmung von Natrium, Calcium und Aluminium in Schwermetallsalzen 422.

Ssachijew, I. S. Sulfatbestimmung in Sole 435.

Ssemenido, J. G. und Kroll, B. B. Untersuchung der Verbrennungsrückstände in Autotraktormotoren 452.

Ssokolow, I. I. siehe Belenki, L. I.

Ssokolow, P. I. siehe Krause, L. E.

Ssurozew, W. W. und Rasorenow, A. S. Übersicht über Methoden zur Prüfung von Sanden 308.

Stansby, M. E. Zur Analyse von Fischen 49.

Steinbrecher, H. und Kühne. Zerlegung von Mineralölen mit Lösungsmitteln 456.

Stene, S. Isohydrisches Verfahren für p_H-Messungen in Böden 40.

Sterckx, R. Bestimmung der Teilchengröße von Mehlen 219.

Stewart, J. S. siehe Mc Connell, C. W.

Stoll, A. und Wiedemann, E. Mikroexsiccator 292.

Stollenwerk, W. Bestimmung der Säuren im Silofutter 60. — Bestimmung der Milch-, Essig- und Buttersäure und deren Salze im Silofutter 61.

Stone, I. M. siehe Gray, Ph. P.

Straumanis, M. Die Methoden der Zinnbestimmung im Weißblech 411.

Strebinger, R. Praktikum der quantitativen chemischen Analyse I. Teil: Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Gasanalyse, 2. Aufl. II. Teil: Maßanalyse, Elementaranalyse, Colorimetrie 40 [L].

Streletz, W. Schnellbestimmung der Porosität von Schamottescherben 307.

Stricker, F. siehe Schild, E.

Strohecker, R., Vaubel, R. und Kirchberg, H. Eine auf neuer Grundlage beruhende Methode zur Bestimmung der Verdorbenheit von Fleisch, Fisch und Fett 1.

Strohecker, R., Vaubel, R. und Tenner, A. Über die Zersetzung von Fetten 8.

Struszynski, M. Nachweis von Nickelspuren in hydrierten Fetten 123.

Stschigol, M. Nachweis von Zink 282. — Fraktionierter Nachweis von Zink neben allen übrigen Kationen 282.

Studinger, J. siehe Viollier, R.

Styles, B. H. siehe Beardsley, W. J.

Subrahmanyan, V., Narayanayya, Y. V. und Bhagvat, K. Bestimmung der organischen Substanz im Boden 151.

Sümegi, L. Bestimmung des Sulfatgehaltes wäßriger Lösungen 435.

Şumuleanu, C. und Botezatu, M. Mikrobestimmung von Natrium in Mineralwässern 362. — Mikrotitration der Borsäure in Mineralwässern 363.

Susano, Ch. D. und Barnett jr., J. H. Bestimmung von Phosphor in rostfreiem Stahl 437.

Sydnes, O. siehe Kraft-Ström, H.

Szählender, K. Herstellung und Zusammensetzung von norwegischem Medizinallebertran 379.

Tananajew, N. A. Nachweis von Cadmium und Zink 281.

Tananajew, N. A. und Jeremenko, L. T. Bestimmung von Zink als Oxyd 284.

Tananajew, N. A. und Kiladse, D. N. Sulfatbestimmung in Silicaten 436.

Tananajew, N. A. und Kremer, J. N. Bestimmung von Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid 44.

Tassalowa, S. siehe Guchman, L.

Taub, A. Farbstandards für Lebertran 378.

Taylor, H. A. Zersetzung von Äthylamin 296.

Taylor, H. A. und Achilles, H. E. Thermische Zersetzung von Propylamin 296.

Taylor jr., L. V. Bestimmung von Stickstoff in Futtermitteln 157.

Taylor, M. W. siehe Russel, W. C.

Teletow, J. S., Faraschjan, S. P. und Tichonenko, W. I. Bestimmung von Ammoniak- und Nitratstickstoff in Mineraldüngern 59.

Tenner, A. siehe Strohecker, R.

Terlikowsky, F., Sozański, S. und Nowicki, B. Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs im Boden 151.

Terrier, J. siehe Valencien, C.
Terwen, A. J. L. Bestimmung von Urobilin und verwandten Verbindungen 379.
Thier, W. siehe Seidel, F.
Thomae, E. Bestimmung von Jod 278. — Siehe auch Jesser, H.
Thompson, M. R. Analyse alkalischer Zinnbäder 66.
Tichonenko, W. I. siehe Teletow, J. S.
Tichonow-Dubrowski, N. T. siehe Dobrjanski, A. F.
Tillmans, J., Hirsch, P. und Kuhn, A. Bestimmung der beginnenden Fäulnis von Fleisch 1.
Titowa, Julja G. Bestimmung freier Schwefelsäure neben Kupfersalzen 435.
Tjukow, D. M. und Babitschewa, O. A. Bestimmung des Proteid-Ammoniaks in Trinkwasser 223.
Tjulin, A. Th. Peptisationsanalyse der Bodenkolloide 153.
Tommasi, G. und Marimpietri, L. Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens 143.
Tompsett, S. L. Bestimmung von Blei in Trinkwasser 364.
Tornow, Elisabeth. Prüfung von Chemikalien und Salben auf Quecksilber 460.
Torrance, S. Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Zinn 423.
Trieschmann, H. G. siehe Wolf, K. L.
Tripp, F. siehe Holmes, A. D.
Trischin, F. J. Bestimmung von Cadmium 281.
Trtílek, J. siehe Dubský, J. V.
Tschaban, W. A. siehe Danilow, W. A.
Tschawdarov, D. und Tschawdarowa, Newena. Die gewichtsanalytische Bestimmung der Chromsäure als Bleichromat 348.
Tschawdarowa, Newena siehe Tschawdarov, D.
Tschirch, E. siehe Krüger, Deodata.

Uber, A. siehe Seidel, F.
Ugnjatschew, N. J. und Richter, D. A. Schnellbestimmung von Trinitrophenol in technischer Pikrinsäure 305.
Uhl, F. A. Die polarographische Bestimmung des Molybdat- und Phosphat-Ions 102.
Unterzaucher, J. Beiträge zur Mikroanalyse nach Pregl 291. — Hochvakuum-Mikroexsiccator 292.

Valencien, C. und Terrier, J. Bestimmung von Reismehl in Tafelsenf 373.
Vance, J. E. siehe Foote, H. W.
Varallyay, G. Bodenuntersuchungen mittels der Aspergillus-Methode 136. — Ermittlung des Düngebedürfnisses für Stickstoff 136.
Vasiliadis, C. Bestimmung von Natrium im Boden 145.
Vass, P. siehe Kocsis, E. A.
Vaubel, R. siehe Strohecker, R.
Vaubel, W. und Bartelt, E. Nachweis und Bestimmung der Borsäure 11.
Vereinigung Deutscher Lohngummierungsfabriken (Logufa). Methode zur Bestimmung von Kupfer und Mangan in gummierten Geweben 245.
Vickery, H. B. siehe Pucher, G. W.
Vieböck, F. Bestimmung des Quecksilbers in der grauen Quecksilbersalbe 460.
Vieböck, F. und Brecher, Cornelia. Analyse, Darstellung und Zusammensetzung von Hydrargyrum salicylicum 462.
Vilsmeier, G. siehe Niklas, H.
Vinti, S. Analyse technischer Schwefelsorten 431.
Viollier, R. und Studinger, J. Trennung von p-Phenylen- und p-Toluylendiamin 159.
Vlès, F. Colorimetrische p_H-Bestimmung 35.
van Voorst, F. Th. Halbmikrobuttersäurezahl 127.
Votoček, E. und Sgarzi, L. Nachweis von Arabinose in Gegenwart anderer Pentosen 214.
Všetečka, L. Anwendung von Chloramin in der organischen Analyse 47.

Wachholder, K. und Hamel, P. Bestimmung des C-Vitamins 233.
Wachtl, E. siehe Freund, E.

Wagenaar, M. Mikronachweis von Fructose 287.
Wagner, R. siehe Parnas, J. K.
Wakeman, A. J. siehe Pucher, G. W.
Walter, G. Bestimmung von Kreatinin in Bouillonwürfeln 49.
Wan, C. S. und Ho, K. Jodzahl von Holzöl 129.
Wassiljew, A. A. und Schub, M. E. Titration von Natriumsulfid mit Kaliumferricyanid 436.
Wassiljew, A. M. Bestimmung von Blei als Sulfat 207.
Waterman, R. E., Koch, F. C. und Mc Mahon, W. Analyse von konserviertem Holz 70.
Waters, L. und Zürn, A. Über die Benzidin-Peroxydasereaktion bei Butter 128.
Weidmann, U. und Metzger, A. Bestimmung des Rohfettes in Futtermitteln 156.
Weiland, H. siehe Alten, F.
Weiß, F. siehe Griebel, C.
Weißmann, G. Bestimmung von Quecksilber in Präparaten und Gemischen 458.
Weißmann, G. und Babitsch, S. Bestimmung von Arsen in Arzneimittelgemischen 464.
Weltzien, W. und Ottensmeyer, H. Oberflächenspannung von Fettsäure-Kondensationsprodukten und Fettalkohol-Schwefelsäureestern 130.
Wenker, H. Nitrazingelb (Indikator) 39.
Wenusch, A. und Schöller, R. Anabasin, ein Isomeres des Nicotins 32.
Weyl, W. und Rudow, H. Bestimmung der Bleiabgabe von Steingutglasuren 229.
White, W. E. Bestimmung von Blei-Sprührückständen auf Früchten 301.
Whitehead, T. H. Lösen schwerlöslicher Kupfererze 211.
Whitehead, T. H. und Dunson, J. B. Bestimmung von Oleomargarine in Speise-Eis 129.
Wiedemann, E. siehe Stoll, A.
Wiggins, W. R. und Wood, C. E. Bestimmung von Zink in Gegenwart von Uran 286.
Wildman, J. D. Mikroskopischer Nachweis von Karayagummi, Traganth und Agar-Agar 303.
Willard, M. L. siehe Zerfoss, S.
Wille, O. siehe Bähr, O.
Willemme, J. Bestimmung von Arsen und Antimon in Hartblei 358.
Williams, K. T. siehe Robinson, W. O.
Wilson, J. B. Bestimmung von Thujon in Absinthlikören 442.
Winkler, L. W. Bestimmung von Ammoniak nach der Borsäuremethode 76. — Bestimmung des Quecksilbers in der grauen Quecksilbersalbe 460.
Winkler, W. O. Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in Blattgemüsen 300.
Winterfeld, K. Einführung in die organisch-präparative pharmazeutische Chemie. Mit einem Anhang: Einführung in die chemische Arzneimittelanalyse 456 [L].
Wirjodihardjo, W. siehe Hardon, H. J.
Wischnewska, K. Colorimetrische Bestimmung von Phenolphthalein in Purgentabletten 80.
With, T. K. siehe Elmby, A.
Wohryzek, O. Die aktivierten Entfärbungskohlen 225 [L].
Woitowa, E. W. Vollständige Gewinnung des Bitumens 453.
Wolf, K. L. und Trieschmann, H. G. Praktische Einführung in die physikalische Chemie. Erster Teil: Moleküle und Kräfte 34 [L].
Wolf, L., Schlatter, H. und Jung, W. Bestimmung der Teilchengröße in der Bodenanalyse 154.
Wolff, L. K. siehe van Eekelen, Marie.
Wood, C. E. siehe Wiggins, W. R.
Woodman, H. E. und Evans, R. E. Bestimmung von Schwefel in Futtermitteln 155.
Woog, P., Givaudon, J. und Chmelewsky, A. Bestimmung des Harzgehaltes von Benzin 447.
Woog, P., Givaudon, J., Dayan, F. und Bidet, Anna. Bestimmung des Asphaltgehaltes von Ölen 455.
Woog, P., Givaudon, J. und Sigwalt, R. Untersuchungsmethoden für Heizöle 447.

Woolley, D. W. siehe Sandin, R. B.
Wooten, L. A. siehe Clarke, B. L.
v. Wrangell, Margarethe. Bestimmung des Kaliums im Boden 144.
Wülfert, K. siehe Kraft-Ström, H.

Yamasaki, R. und Ichihara, K. Bestimmung der Fettsäuren in Rüböl 367.

Zentner, E. Bestimmung der Austauschzahl von Zeolithen 224.
Zerfoss, S. und Willard, M. L. Bestimmung von $Kupfer_{I}$-oxyd, $Kupfer_{II}$-oxyd und Kupfer in Gemischen 425.
Zilva, S. S. siehe Johnson, S. W.
Zollbehörde. Nachweis gehärteter Fette und Trane 367.
v. Zombory, L. Maßanalytische Bestimmung des Sulfat-Ions 43. — Bemerkungen zu der Abhandlung „Indirekte Sulfattitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat als Indikator in Lösung“ (I. und II.) von A. Mutschin und R. Pollak 278.
Zürn, A. siehe Waters, L.
Zwergal, A. Bestimmung von Paraffin in asphalthaltigen Mineralölen 455.
Zwieg, W. und Kossendey, F. Gerät zur Bestimmung des Naphthalingehaltes von Motorenbenzol 446.
Zwilling, A. Zur Frischebeurteilung des Fleisches 2, 48.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Absinth-Imitationen, Nachweis und Bestimmung höherer Alkohole 441.

Absinth-Liköre, Bestimmung von Thujon 442.

Absorptionsapparat für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung 292, 293.

Absorptionsspektren, Anwendung zur Untersuchung fetter Öle 123.

Abwasser, Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Ammoniak 224. — Optische Untersuchungen 223.

Aceton, Bestimmung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 218.

C-Acetyl-acetessigester, Trennung von O-Acetyl-acetessigester 45.

O-Acetyl-acetessigester, Trennung von C-Acetyl-acetessigester 45.

Acetylmethylcarbinol, Bestimmung im Brot 219, 220.

Acidimetrie (A. Jouniaux) 424 [L].

Acidität, Bestimmung im Butterplasma 125; Mikrobestimmung in fetten Ölen 366. — Untersuchung von Böden 149.

Acrolein, Anwendung zur Trennung des Zinks von Kobalt 285.

Aderhaut (Chorioidea), Bestimmung von Schwermetallen 240.

Advocaat, Bestimmung von Lecithinphosphorsäure 51.

Äpfel, Bestimmung, von Blei und Arsen in Spritzrückständen 301; von Stärke 303.

Ätherische Öle, einige Farbreaktionen 366. — Bestimmung von Äthyl- und Methylalkohol 46.

Äthylalkohol, Bestimmung in natürlichen ätherischen Ölen 46.

Agar-Agar, mikroskopischer Nachweis 303. — Anwendung zum Ausflocken bei der Zinksulfidfällung 284.

Ahornzucker, Bedeutung der Bleizahl 440.

Alkalibasen, austauschfähige, Bestimmung im Boden 145.

Alkalimetalle, Bestimmung in Wässern 361.

Alkalimetrie (A. Jouniaux) 424 [L].

Alkalisulfate, Bestimmung durch direkte Titration 44.

Alkaloidsalze, Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 40.

Alkanol B, Bestimmung 66.

Alkohole, höhere, Nachweis und Bestimmung in Absinth-Imitationen 441. — Bestimmung 443.

Allylthiosemicarbazid [1-(2-Chinolyl)-4-Allylthiosemicarbazid], Reaktion mit Cadmium, Zink, Quecksilber I, Kupfer, Nickel, Kobalt und Silber 280.

Aluminium, Nachweis in Manufakturwaren 68, 69. — Bestimmung, in Wasser 222; in Gußeisen, Stählen und Chromstählen 356; in Schwermetallsalzen 422.

Amalgam-Verfahren, Anwendung zur Bestimmung des Düngebedürfnisses von Böden 144.

Ameisensäure, Nachweis 24. — Bestimmung in Fruchtsaft und Fruchtsirup 370.

p-Amidodiphenylamin, Nachweis in Haarfärbemitteln 158. — Trennung von p-Phenylendiamin und p-Toluylendiamin 158.

Amidverbindungen, Mikroanalyse 295.

Aminostickstoff, Bedeutung für die Beurteilung der Fleischqualität 48.

Aminoverbindungen, Mikroanalyse 295.

Ammoniak, Bestimmung, in kleinen Substanzmengen 154; in Wasser und Abwasser 224.

Ammoniakstickstoff, Bestimmung in Düngemitteln 56, 57, 58, 59; Mikrobestimmung in Eiern 50. — Bedeutung für die Beurteilung der Fleischqualität 48.

Ammoniumsulfidgruppe, Beseitigung des Phosphat-Ions 202.

Analyse, Anwendung der Emissionsspektralanalyse 94. — Organische, Anwendung von Chloramin 47. — Qualitative, Verwendung organischer Reagenzien 203. —

Analysengang, qualitativer, Beseitigung von Phosphat-Ion 438.

Anilin, gravimetrische und maßanalytische Bestimmung 25.

Antimon, Bestimmung in Hartblei 358.

Antimontrichlorid-Reagens zur Bestimmung von Vitamin A in Lebertran, Herstellung 376.

Antineuritisches Vitamin (B_1), Gewinnung aus poliertem Reis 374.

Antioxydationsmittel, Bestimmung in Lebertran 379.

Apiol, Bestimmung 457.

Arabinose, Nachweis in Gegenwart anderer Pentosen 214.

Arecolinhydrochlorid, p_H-Wert 40.

Argentometrie (A. Jouniaux) 424 [L].

Arrhenal, Bestimmung in Gegenwart von Kakodylat 457.

Arsen, Nachweis in Gelatine 304. Bestimmung, als Magnesiumpyroarsenat 117; auf Äpfeln 301; in konserviertem Holz 73; in Hartblei 358; in Arzneimittelgemischen 463, 464.

Arsenometrie (A. Jouniaux) 424 [L].

Arsenopyrite, Bestimmung von Kupfer 211.

Arzneigemische, Bestimmung von Quecksilber 458, 459.

Arzneimittelanalyse (K. Winterfeld) 456 [L].

Arzneimittelgemische, Bestimmung von Arsen 463, 464.

Asche, Bestimmung in gebrauchten Motorölen 451.

Aschegehalt, Mikrobestimmung in festen Brennstoffen 75, 76.

Ascorbinsäure, Bestimmung 233, 234, 236, 239; mittels Ascorbinsäureoxydase 239; in pflanzlichen Geweben 237; im Harn 237, 239; im Blut 238; in Früchten und Gemüsen 371.

Ascorbinsäureoxydase, Vorkommen 239.

Aspergillus-Verfahren, Prüfung und Anwendung 135, 136.

Asphalt, Bestimmung 454. — Kennzeichnung der Abhängigkeit der Duktilität von der Temperatur 454.

Asphaltgehalt, Bestimmung in Ölen 455.

Asphaltniederschläge, Fällung mit Normalbenzin 455.

Atropinsulfat, p_H-Wert 40.

Austauschzahl, Bestimmung für Zeolithe 224.

Auswuchsschäden, Bestimmung bei Getreide 221.

Autotraktormotoren, Untersuchung der Verbrennungsrückstände 452.

Azide, Nachweis der Verwendung bei der Herstellung von Elektronenröhren 77.

Backwert, Bestimmung von Getreide 221.

Barium, Bestimmung als Oxalat 41; Mikrobestimmung in Mineralien 395.

Bariumsulfat, Mitfällung von Eisen^{III}-sulfat 203.

Basen (Gesamtbasen), austauschfähige, Bestimmung in Böden 150.

Baumwollsaatöl, Farbtest 125.

Baumwollsamenmehl, Bestimmung von Gossypol 313. — Einfluß der Feuchtigkeit auf die Extraktion von Gossypol 313, 314.

Benzaldehyd, Bestimmung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 218.

Benzaldehyd-p-Nitrobenzhydrazon, Mikro-Krystalluntersuchung über den Dimorphismus 291.

Benzidin-Peroxydase-Reaktion, Ausführung bei Butter 128.

Benzin, Bestimmung, der Kohlenwasserstoffgruppen 444; des Harzgehaltes 447. — Marktübliches, Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe 444. — Paraffinisches, Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe 444.

Benzolkohlenwasserstoffe, Bestimmung in paraffinischem Benzin 444.

Benzophenon, Bestimmung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 218.

Bier, Untersuchung 298. — Trübungsmessung 299. — Bestimmung, von Eisen 298; von Kohlendioxyd 298; von Tryptophan 298.

Bierwürzen, Bestimmung, von Tryptophan 298; der Farbe 299.

Bilirubin, Nachweis im Harn 383. — Bestimmung, im Serum 381, 382; in der Galle 381, 382.

Biologisches Material, Bestimmung von Citronensäure 314.

Bitumen, Bestimmung des Verhältnisses in Gemischen mit Teer 453. — Extraktionsmethode 453. — Eignung als Straßenbaustoff 453.

Bituminöse Gemische, Bestimmung der Teeranteile 453.

Blattgemüse, Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber 300.

Blattoberfläche, Bestimmung von schwach raffinierten Mineralölen nach der Spritzung 302.

Blei, Nachweis in Manufakturwaren 68, 69. — Bestimmung, als Sulfat 207; als Carbonat 208; der Bleiabgabe von Steingutglasuren 229; photometrische 206; maßanalytische 206, 207; in pyritischen Erzen Erzen 208; auf Äpfeln 301; in Trinkwasser 364; in Lebensmitteln 373; in tierischem Material 316; im Harn 318. — Trennung von Silber 208.

Bleiacetat, Bestimmung 207.

Bleikonzentrate, Bestimmung von Schwefel 197.

Blei-Sprührückstände, Bestimmung auf Früchten 301.

Bleitetraäthyl, Nachweis und Bestimmung in Treibstoffen 445.

Bleizahl, Bedeutung für Ahorn- und Rohrzucker 440.

Blei-Zinkkonzentrate, Bestimmung von Schwefel 197.

Blut, Bestimmung, von Ascorbinsäure 238; von Citronensäure 314, 315; von Blei 316.

Blutbilirubin, Bestimmung 382.

Bodenauszüge. Untersuchungen über die Analysenresultate von Salzsäure-Auszügen 146.

Bodenkunde 132.

Bodenuntersuchung, Bestimmung, der Kali- und Phosphorbedürftigkeit mittels des Mikrodüngungsversuches 132, 134; mittels der Aspergillus-Methode 135, 136; des Kaligehaltes mittels der Kobaltinitrit-Methode 136, 138, 139; des austauschbaren Kalis 138, 140; der Phosphorbedürftigkeit 143; des Kaliumbedürfnisses 139, 141; der jährlich verfügbaren Nährstoffmengen 141; der chemischen Zusammensetzung 144; von Natrium 144, 145; der austauschfähigen Alkalibasen 145; des Düngebedürfnisses 144; des schnell wirksamen Kalis 144; von Titan 147; von Calcium- und Magnesiumoxyd 147; von Stickstoff 152; der austauschfähigen Basen 150; von Kolloidsubstanzen 153; des Kalkzustandes und des Sättigungsgrades 148; der organischen Substanz 151, 152; der Teilchengröße 153, 154; von Zink 308. — Untersuchungen über die Acidität 149. — Bedeutung der p_H-Messung als Kriterium für die Reaktionsverhältnisse 149. — Einfluß der Filter auf die Reaktionswerte von Filtraten der colorimetrischen Reaktionsmessungen 150. — Untersuchung von Humusstoffen 153. — Verbesserung der Methode von Dirks und Scheffer zur Kalibestimmung 142. — Bindung und Beweglichkeit der Phosphorsäure 143. — Bindevermögen für Phosphorsäure 143.

Böden, schwedische, Untersuchung des Nährstoffgehaltes 142. — Schlecht gepufferte, p_H-Messung 40.

Borax, Bestimmung in konserviertem Holz 74.

Borsäure, Nachweis und Bestimmung mit Curcuma-Farbstoff 11, 12, 15; bei Gegenwart fremder Stoffe 16. — Bestimmung in Dörrobst 302; Mikrobestimmung in Mineralwasser 363.

Bouillonwürfel, Bestimmung von Kreatinin 49.

Brenngrad, Bestimmung von Schamotte 307.

Brennstoffe, flüssige, Bestimmung des Wassers 447. — Aschenreiche, Analyse 406. — Feste, Mikroanalyse 75.

Brillantavirol, Bestimmung 66.

Bromat, Bestimmung, neben Jodat 173, 178; neben Jodat und Jodid 179.

Bromphenylhydrazin, Mikro-Krystalluntersuchung über den Dimorphismus 290.

Bronzepigmente, Bestimmung von Zink 286.

Brot-Aroma, chemische Methode zur Bestimmung 219.

Butter, Benzidin-Peroxydase-Reaktion 128. — Unterscheidung, von Butter aus pasteurisiertem und aus nicht pasteurisiertem Rahm 129; von reiner und verfälschter Butter 129.
Butterfett, Bestimmung in Speisefetten und andern Lebensmitteln 365. — Prüfung in der Lebensmittelkontrolle 127. — Messung der Festigkeit 128.
Butterplasma, Bestimmung der Acidität 125.
Buttersäure, Bestimmung im Sauerfutter 61, 62, 65.
Buttersäurezahl, Halbmikrobestimmung 127.

Cadmium, Nachweis 281; mit 1-(2-Chinolyl) - 4 - Allylthiosemicarbazid 280. — Bestimmung 281; mit Aminobenzoesäuren 281; in Gegenwart von Zink und Kupfer 282; als Sulfid 262; neben Begleitmetallen (Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt) 267; kleiner Mengen in Zink 423.
Calcium, Nachweis 41, 42. — Bestimmung in Schwermetallsalzen 422; Mikrobestimmung im Magnesiumpyrophosphatniederschlag 393.
Calciumoxyd, Bestimmung in Böden 147.
Calciumphosphat, Gehalt in Fischmehlen 311.
Carbonylverbindungen, Bestimmung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 218.
Carotin, Bestimmung, neben Xanthophyll 383; in pflanzlichem Gewebe 218.
Chemikalien, Nachweis von Quecksilber 460.
Chininhydrochlorid, p_H-Wert 40.
Chlor, Mikrobestimmung in Mineralien 399.
Chloralhydrat, maßanalytische Bestimmung 161.
Chloramin, Anwendung in der organischen Analyse 47.
Chlorzahl, Bestimmung für Fette 9, 10.
Cholesterin, Mikronachweis 288.
Chorioidea siehe Aderhaut.
Chrom, Nachweis in Manufakturwaren 68, 69. — Bestimmnng von Schwefel 432.
Chromate, gewichtsanalytische Bestimmung als Bleichromat 348, 354.
Chromnickelstähle, Bestimmung von Kohlenstoff 357.
Chromometrie (A. Jouniaux) 424[L].
Chromotropsäure, Verwendung als Reagens, auf Formaldehyd 22; auf Hexamethylentetramin 23; auf Ameisensäure 24.
Chromsäure, gewichtsanalytische Bestimmung als Bleichromat 348, 354.
Chromstähle, Bestimmung, von Aluminium 356; von Kohlenstoff 357.
Chromtrioxyd, Bestimmung als Bleichromat 348, 354.
Citronellal, Bestimmung in Javacitronenöl 160.
Citronensäure, Mikronachweis 289. — Bestimmung, in Gegenwart von Weinsäure 457; in biologischem Material 314.
Cocainnitrat, p_H-Wert 40.
Coffein, Bestimmung in Kaffee, coffeinfreiem Kaffee und Tee 374.
Coffeinfreier Kaffee, Bestimmung von Coffein 374.
Crackbenzin, Mikrobestimmung der Kohlenwasserstoff - Gruppenzusammensetzung 75.
Cyanamid, Bestimmung in Kalkstickstoff 57.

Dattelkernöl, Analyse 370.
Dehydroascorbinsäure, Bestimmung 233, 235, 236.
Destillationsapparat zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Sauerfutter 65.
Diacetyl, Nachweis und Bestimmung 375.
Dicyanamid, Bestimmung in Kalkstickstoff 57.
Dielektrizitätskonstante, Anwendung als Kennzeichen des Verlaufs von Arbeitsvorgängen in der Ölindustrie 448.
Dienzahl, Kennzahl der Fette 122.
Diesel-Motor, Prüfung von Kraftstoffen 446.
Diffusion (J. Duclaux) 421 [L].
Dinitroaniline, Kupplung mit Naphtholderivaten zur Darstellung von Indikatoren 39.
Dinitrophenol, Nachweis und Bestimmung in Tabletten und Kapseln 80.
2,4-Dinitrophenylhydrazin, Verwendung als quantitatives Reagens auf Carbonylverbindungen 218.

Dinitroresorcin, Bestimmung 47.
Dörrobst, Bestimmung von Borsäure 302.
Druckfestigkeit, Bestimmung von Formsand 227.
Düngebedürfnis, Bestimmung in Böden 144.
Düngemittel, Bestimmung, von Phosphorsäure 55; von Kalium 56; von Ammoniakstickstoff 56.
Düngesalze, Bestimmung von Stickstoff 56.
Duktilität von Asphalten, Kennzeichnung der Änderung mit der Temperatur 454.

Eier, Mikrobestimmung des Ammoniakstickstoffs 50.
Eierbackwaren, Bestimmung von Lecithinphosphorsäure 51.
Eierteigwaren, Bestimmung des Gehaltes an Eiprotein 372.
Eierzahl, Ermittlung in Teigwaren 50.
Eiklar-Index, Anwendung zur Prüfung der Ei-Qualität 50.
Einschlüsse, nichtmetallische, Heraustrennung aus Stahl 354.
Eiprotein, Bestimmung in Teigwaren 372.
Ei-Qualität, Prüfung mit Hilfe des Eiklar-Index 50.
Eisen, Nachweis in Manufakturwaren 68, 69. — Bestimmung, von Schwefel 432; von Phosphor 437; im Meerwasser und Meerplankton 222; in Bier 298.
Eisen$_{III}$-sulfat, Mitfällung mit Bariumsulfat 203.
Elektrolyte, Widerstand während der Entwicklung von Gasbläschen 422.
Elektronenröhren, Nachweis der Verwendung von Aziden bei der Herstellung 77.
Emissionsspektralanalyse, Anwendung in der analytischen Chemie 94.
Emulsionen, Bestimmung von Tran 379.
Emulsionsbitumen, Prüfung der Haftfestigkeit und Gütebestimmung 454.
Entfärbungskohlen, aktivierte (O. Wohryzek) 225 [L].
Entflammungstemperatur, Bestimmung für feste Materialien 231.
Erbsenkonserven, grüne, Bestimmung der Qualität 300.
Erden, seltene, Mikrobestimmung in Mineralien 397.
Erdölpech, Bestimmung der Verseifungszahl 454.
Erze, Bestimmung von Kupfer 429. — Pyritische, Bestimmung von Blei 208.
Eserin, Bestimmung 457.
Essigsäure, Bestimmung im Sauerfutter 61, 62, 65.
Exsiccator (Hochvakuum-Mikroexsiccator) 292.

Faeces, Bestimmung von Citronensäure 314, 316.
Fällungsmittel siehe unter Organische Fällungsmittel.
Färbung der Lebensmittel (G. Lebbin) 439 [L].
Farbindikatoren, tabellarische Zusammenstellung 38. — Darstellung durch Kuppeln von Dinitroanilinen mit Naphtholderivaten 39.
Farbreaktionen der ätherischen und fetten Öle und des synthetischen Parfüms 366.
Farbstandards, Feststellung zur Wertbestimmung von Lebertran 378.
Ferrochromstähle, Bestimmung von Kohlenstoff 357.
Ferrolegierungen, Bestimmung von Schwefel 432.
Festigkeit von Butterfettproben, Apparat zur Messung 128.
Fettalkohol-Schwefelsäure-Ester, Untersuchung der Oberflächenspannung 130.
Fette, Untersuchung 122. — Bestimmung, der Verdorbenheit 1; der Oxydationszahl 8, 9; der Chlorzahl 9, 10; des Unverseifbaren 368; der Säurezahl 124; in Käse 51, 52; in Kakaoprodukten 126. — Dienzahl 122. — Gehalt in Fischmehlen 311. — Abhängigkeit der Kennzahlen vom Säuregehalt 127. — Apparatur zur Extraktion und Destillation 3. — Dunkle, Titration 368. — Gehärtete, Nachweis 367. — Hydrierte, Nachweis von Nickelspuren 123.
Fettsäuren, Gehalt in Rüböl 367. — Höhere, Bestimmung der Neutralisationszahl 367.
Fettsäure - Kondensationsprodukte, Untersuchung der Oberflächenspannung 130.
Fettsubstanz, im Raffinationsprozeß bei der Desodorisierung entfernte, Analyse 368.
Feuchtigkeit, Bestimmung in keramischen Materialien 307; Mikrobestimmung in festen Brennstoffen

75. — Einfluß auf die Extraktion von Gossypol aus Baumwollsamenmehl 313, 314.
Feuerfeste Materialien, Bestimmung, der thermischen Widerstandsfähigkeit 306; der Porosität 307.
Feuerfestigkeit, Bestimmung von Formsand 227.
Filter, Einfluß auf die Reaktionswerte von Filtraten der colorimetrischen Reaktionsmessungen 150.
Fisch, Bestimmung, der Verdorbenheit 1; der Oxydationszahl 6, 7. — Apparatur zur Extraktion und Destillation 3.
Fischaroma, Untersuchung 374.
Fischfleisch, Prüfung des Öles 49.
Fischmehl, Bestimmung, des Rohfettes 156; des Wassergehalts 309; des Phosphatidgehalts 309. — Gehalt an Lecithin, Protein, Fett, Calciumphosphat und Kochsalz 311.
Fischöl, Farbreaktion 366.
Fleisch, Nachweis der Fäulnis 48. — Bestimmung, der Verdorbenheit 1; der Oxydationszahl 4, 5. — Frischebeurteilung 48. — Bedeutung des Ammoniak- und Aminostickstoffs für die Beurteilung der Qualität 48. — Apparatur zur Extraktion und Destillation 3.
Fleischmehl, Bestimmung des Rohfettes 156.
Fleischwurst, Bestimmung des Fettgehaltes 52.
Flüssigkeiten, tierische, Bestimmung von Vitamin C 233.
Fluor, Bestimmung, in konserviertem Holz neben Arsen und Chrom 74; in Mineralwasser 225; maßanalytische 251.
Fluorescenzindikatoren 36, 37.
Formaldehyd, Nachweis mit Chromotropsäure 22.
Formsand, Prüfung 226. — Bestimmung der tonigen Stoffe und ihrer Feuchtigkeit 228.
Fornetograph, Bedeutung für die Qualitätsprüfung der Mehle 220.
Fruchtsaft, Bestimmung von Ameisensäure 370.
Fruchtsirup, Bestimmung von Ameisensäure 370.
Fructose, Mikronachweis 287.
Früchte, Bestimmung, von Blei-Sprührückständen 301; von Ascorbinsäure 371.
Futtermittel, Bestimmung, von Schwefel 155; von Rohfett 155, 156; von Stickstoff 157.

Galle, Bestimmung von Bilirubin 381, 382.
Gallium (E. Einecke) 33 [L].
Gardinol, Bestimmung 66. — Untersuchung der Oberflächenspannung 130.
Garnelenmehl, Bestimmung des Rohfettes 156.
Gasdurchlässigkeit, Bestimmung von Formsand 227.
Gelatine, Nachweis von Arsen 304. — Anwendung zum Ausflocken bei der Zinksulfidfällung 284.
Gemüse, Bestimmung von Ascorbinsäure 371.
Gemüsekonserven, Bestimmung der Grünung 299.
Gerste, Bestimmung von Wasser 299.
Gerstenkörner, einzelne, Stickstoffgehalt 441.
Gesamthärte, Bestimmung in natürlichen Gewässern 361.
Gesamtstickstoff, Bestimmung im Boden 152.
Gesteine, Bestimmung von Kupfer 429.
Gesteinsanalyse, Anwendung mikroanalytischer Methoden 385.
Getränke, Bestimmung von Blei 373.
Getreide, Bestimmung, des absoluten Wassergehaltes 219; des Backwertes 221; von Auswuchsschäden 221.
Gewässer, natürliche, Bestimmung der Sulfat- und der Gesamthärte 361.
Gewebe, Bestimmung kleinster Mengen Kupfer und Mangan 241. — Organisches, Bestimmung von Blei 316, 317. — Pflanzliche, Bestimmung, von Carotin 218; von Ascorbinsäure 237; von Citronensäure 314. — Tierisches, Bestimmung von Citronensäure 314, 316.
Glycerin, Mikronachweis 288.
Goldpigmente, Bestimmung von Zink 286.
Gossypol, Bestimmung in Baumwollsamenmehl 313. — Einfluß der Feuchtigkeit auf die Extraktion aus Baumwollsamenmehl 313, 314.
Grünung, Bestimmung in Gemüse- und Obstkonserven 299.
Guajakholz, Nachweisreaktion 373, 374.

Guajakol, Anwendung als Antioxydationsmittel in Lebertran 379.
Gütebestimmung von Emulsionsbitumen 454.
Gummi, indisches, Nachweis 204, 205.
Gummiarten, verschiedene, Nachweis 204.
Gurjunbalsamöl, Farbreaktion 366.
Gußeisen, Bestimmung von Aluminium 356.

Haarfärbemittel, Nachweis von p-Phenylendiamin 157, 158, 159. — Untersuchung 157, 159.
Härte, Bestimmung, in natürlichen Gewässern 361; in Wasser 223, 225, 363. — Härte von Butterfettproben, Apparat zur Messung 128.
Haftfestigkeit, Prüfung von Emulsionsbitumen 454.
Halbmikrobuttersäurezahl 127.
Harn, Nachweis von Bilirubin 383. — Bestimmung, von Ascorbinsäure 237, 239; von Urobilinogen und Urobilin 379; von Citronensäure 314, 315; von Blei 318; von Kreatinin 384. — Mikrochemische Unterscheidung von anderen Körperflüssigkeiten 289.
Harnstoff, Mikronachweis 288. — Bestimmung in Kalkstickstoff 57.
Harnstoffstickstoff, Bestimmung in Mischdüngern 57, 58.
Hartblei, Bestimmung von Arsen und Antimon 358.
Harz, Bestimmung in Benzin 447.
Harze, dunkle, Titration 368.
Haschisch (Indischer Hanf), Nachweis 373.
Heizöle, Untersuchungsmethoden 447.
Heuschreckendrüsengummi, Nachweis 204, 205.
Hexamethylentetramin, Reaktion mit Chromotropsäure 22.
Hochofenschlacken, Bestimmung von Schwefel 435.
Höchstdruckschmiermittel, Ermittlung der Eignung 450.
Holz, konserviertes, Analyse 70.
Holzöl, Bestimmung, der Jodzahl 129; in Mehl und in Preßkuchen 130.
p-Homosalicylaldoxim, Verwendung zur Bestimmung von Kupfer und Nickel 208.
Hopfen, Bestimmung von Wasser 299.
Humusstoffe, Untersuchung 153.
Hydrargyrum cum Creta, Bestimmung des Quecksilbers 459.
Hydrargyrum salicylicum, Bestimmung von Quecksilber und Zusammensetzung 462. — Unterscheidung von auf trockenem und auf nassem Wege hergestellten Präparaten 463.
Hydrastinin, Bestimmung 457.
Hyoscyamin, Bestimmung 457.
Hyoscyamus, Gehaltsbestimmung in Drogen 78.
Hypophosphit, Bestimmung 438; maßanalytische 165.

Igepone, Untersuchung der Oberflächenspannung 130.
Indikatoren siehe unter Fluorescenz-, Farb-, Misch-, Universalindikatoren.
Indischer Hanf (Haschisch), Nachweis 373.
Indol, Mikronachweis 291.
Industrie, analytische Kontrolle (A. Sanfourche) 53 [L].
α-Ionon, Farbreaktion 366.

Jaucheproben, Bestimmung von Kali 138.
Javacitronenöl, Bestimmung von Citronellal 160.
Jod, Bestimmung, in Trink- und Mineralwasser 224, 363; in der Luft 275. — Organisch gebundenes, Mikrobestimmung 297.
Jodat, Bestimmung, neben Bromat 173, 178; neben Bromat und Jodid 179; neben Perjodat 182.
Jodid, Bestimmung, neben Bromid 174, 175, 180; neben Jodat und Bromat 179.
Jodometrie (A. Jouniaux) 424 [L].
Jodzahl, Bestimmung in Holzöl 129. — Vergleich verschiedener Bestimmungsmethoden 367.

Kabliau, Lecithingehalt 311.
Käse, Bestimmung von Fett 51, 52.
Käserinde, Färbung 375.
Kaffee, Bestimmung von Coffein 374. — (J. Koblic) 440 [L].
Kakao, Bestimmung von Fett 126.
Kali, Bestimmung, in Böden 136, 138, 139; des schnell wirksamen im Boden 144; des austauschbaren 138, 140. — Verbesserung der Methode von Dirks und Scheffer zur Kalibestimmung im Boden 142.

Kalibedürfnis, Bestimmung im Boden 132, 134, 139, 141.
Kalium, Bestimmung, kleiner Mengen 139; in Pflanzenaschen 139; in Düngemitteln 56.
Kalkdüngemittel, Untersuchung und Beurteilung 53.
Kalkstickstoff, Bestimmung von löslichem Stickstoff, Cyanamid, Dicyanamid und Harnstoff 57.
Kalkzustand, Bestimmung in Böden 148.
Kalomelsalben, Gehaltsbestimmung 462.
Kapoköl, Farbteste 125.
Kapseln, Nachweis und Bestimmung von Dinitrophenol 80.
Karayagummi, mikroskopischer Nachweis 303.
Kartoffelstärke, Bestimmung 303.
Katfisch, Lecithingehalt 311.
Kationen, qualitativer Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden 201.
Kennzahlen, Abhängigkeit vom Säuregehalt der Fette 127. — Von Tranen, Beeinflussung durch äußere Faktoren 369.
Keramische Materialien, Bestimmung der Feuchtigkeit 307.
Kesselspeisewasser, Bestimmung von Sauerstoff 222.
Keto-Enol-Gemische, Bestimmung 45.
„Klebekraft" von Straßenteer 454.
Knochenfunde, fossile, Altersbestimmung 49.
Kobalt, Reaktion mit 1-(2-Chinolyl)-4-Allylthiosemicarbazid 280. — Mikrobestimmung in Mineralien 393. — Trennung von Zink 285.
Kobaltinitrit-Methode zur Bestimmung von Kali in Böden 136, 138, 139. — Herstellung des Reagenses 137.
Kochsalz, Gehalt in Fischmehlen 311.
Kohlendioxyd, Bestimmung in Bier 298.
Kohlenstoff, Bestimmung in Chrom- und Ferrochromstählen 357; Mikrobestimmung in festen Brennstoffen 75, 76. — Freier, Bestimmung in Teer 456. — Organischer, Bestimmung in Meerwasser 223.
Kohlenstoffstähle, Bestimmung von Phosphor 437.
Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, in organischen Substanzen 294; Mikro-Absorptionsapparat 292, 293.
Kohlenwasserstoffe, aromatische, Bestimmung in marktüblichem Benzin 444. — Zusammensetzung der im Raffinationsprozeß bei der Desodorisierung entfernten 368.
Kohlenwasserstoffgemische, Bestimmung der Verbrennungswärme 447, 448.
Kohlenwasserstoffgruppen, Bestimmung in Benzin 444.
Kohlenwasserstoff - Gruppenzusammensetzung, Mikrobestimmung in Crackbenzin 75.
Kolloidsubstanzen, Bestimmung in Verwitterungsböden 153.
Konserven, Bestimmung von Blei 373.
Konservenerbsen, grüne, Bestimmung der Qualität 300.
Konservierungsmittel, anorganische, Bestimmung in konserviertem Holz 70, 73.
Korinthen, australische (currants), Bestimmung von Borsäure 302.
Korngröße, Bestimmung bei Formsand 226, 227.
Kot, Bestimmung von Urobilinogen und Urobilin 379.
Kraftstoffe, Untersuchung 444. — Prüfung für den schnell laufenden Diesel-Motor 446. — Verwendung physikalischer Konstanten zur Ermittlung der Zusammensetzung 444.
Kreatinin, Bestimmung, in Bouillonwürfeln 49; im Harn 384.
Kreosot, Bestimmung in konserviertem Holz 70, 72.
Krystalle, flüssige, Anwendung der Bildung als mikrochemische Nachweisreaktionen 288.
Kunstdünger, Bestimmung von Ammoniakstickstoff 57.
Kupfer, Reaktion mit 1-(2-Chinolyl)-4-Allylthiosemicarbazid 280. — Nachweis 209, 427; neben allen andern Kationen 428; von Spuren an einer Schere 422; in Manufakturwaren 68, 69; Mikronachweis 427. — Bestimmung 209, 211, 426, 430, 431; mit p-Homosalicylaldoxim 208; jodometrisch 210; colorimetrisch als Ferrocyanid 270; neben Blei 274; in Legierungen 209; in Arsenopyriten 211; in Weißmetall 212; im Stahl 212; in Kupfer-Molybdän-Stählen 213; in Gegenwart störender Elemente 212; kleiner Mengen in Zinn 423; in Erzen und Gesteinen 429;

in konserviertem Holz 74; kleinster Mengen in Geweben 241, 249; in der Netzhaut und der Aderhaut 240; in Lebensmitteln 301, 372. — Mikrobestimmung in Mineralien 389. — Metallisches, Bestimmung neben den beiden Oxyden 425.
Kupfererze, schwer lösliche, Aufschluß 211.
Kupferlegierungen, Bestimmung von Zink 286.
Kupfer-Molybdän-Stähle, Bestimmung des Kupfers 213.
KupferI-oxyd, Bestimmung, neben metallischem Kupfer 426; neben metallischem Kupfer und KupferII-oxyd 425.
KupferII-oxyd, Bestimmung neben metallischem Kupfer und KupferI-oxyd 425.
KupferI-rhodanid, Untersuchung der farbigen Niederschläge 431.

Labcasein, Bestimmung des p_H-Wertes 361.
Lebensmittel, Bestimmung, von Kupfer 301, 372; von Blei 373; des Butterfettgehaltes 365. — Färbung (G. Lebbin) 439 [L].
Lebensmittelkontrolle, Prüfung auf Butter- und Margarinefett 127.
Lebermehl, Bestimmung des Rohfettes 156.
Lebertran, Bestimmung von Vitamin A 376, 377, 378. — Wertbestimmung 376, 377, 378. — Untersuchung der Oxydation und Bestimmung von Antioxydationsmitteln 379. — Feststellung von Farbstandards 378.
Lecithin, Bestimmung, in Fischmehl 309, 311; in Seefischfleisch 311.
Lecithinphosphorsäure, Bestimmung in Eierbackwaren und Advocaat 51.
Legierungen, Bestimmung kleiner Mengen Kupfer 209. — Ferromagnetische, Bestimmung von Schwefel 433.
Lengfisch, Lecithingehalt 311.
Liköre, Untersuchung 441.
Lithium, Bestimmung 81.
Lithium-Aluminat, Löslichkeit 90, 91.
Löslichkeit von Lithium-Aluminat 90, 91.
Lösungsgeschwindigkeit, Messung von Tabletten 80.
Lorchel, Reaktionen 303.
Lot, Nachweis in Manufakturwaren 68, 69.
Luft, Bestimmung, des Jodgehalts 275; von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd 436.

Magnesiahärte, Bestimmung in Wasser 363.
Magnesium, Bestimmung in Silicatgesteinen und -fabrikaten 42.
Magnesium-Ionen, Verlust bei der Ausfällung einiger Hydroxyde und Carbonate 202.
Magnesiumoxyd, Bestimmung in Böden 147.
Magnesiumpyrophosphatniederschlag, Mikrobestimmung des verunreinigenden Calciums 393.
Maleinsäure, Anwendung als Antioxydationsmittel in Lebertran 379.
Malz, Bestimmung von Wasser 299.
Malze, verschieden gelöste, Untersuchung 298.
Mangan, Nachweis in natürlichen Wässern 364. — Bestimmung, kleinster Mengen in Geweben 241, 243, 250; in Silicatgesteinen 401; Mikrobestimmung in Mineralien 390, 391. — Trennung von Zink, Nickel und Kobalt 391.
Manganometrie (A. Jouniaux) 424 [L].
Manufakturwaren, Nachweis von Metallteilen 68.
Margarinefett, Prüfung in der Lebensmittelkontrolle 127.
Maßanalyse (A. Jouniaux) 424 [L].
Materialien, biologische, Bestimmung von Citronensäure 314. — Feste, Bestimmung der Entflammungstemperatur 231. — Feuerfeste, Bestimmung, der thermischen Widerstandsfähigkeit 306; der Porosität 307. — Geröstete, Bestimmung von Schwefel 434. — Keramische, Bestimmung der Feuchtigkeit 307. — Tierische, Bestimmung von Blei 316.
Mayonnaise, Bestimmung des Fettgehaltes 52.
Medizinallebertran, Grenzzahlen 379.
Meerplankton, Bestimmung von Eisen 222.
Meerwasser, Bestimmung, von Eisen 222; von organischem Stickstoff 223; von organischem Kohlenstoff 223.

Mehl, Bestimmung, von Holzöl 130; des absoluten Wassergehaltes 219; der Teilchengröße 219; von Blei 373. — Qualitätsprüfung mittels des Fornetographen 220.
Menthol, synthetisches, Nachweis in Salben bei Gegenwart von Methylsalicylat 159.
Mercuroverbindungen, Bestimmung des Quecksilbers 461.
Messing, Nachweis in Manufakturwaren 68, 69.
Metallteile, Nachweis in Manufakturwaren 68.
Methoden, mikroanalytische, Anwendung in der Gesteinsanalyse 385.
Methoxyl, Mikrobestimmung 297; in festen Brennstoffen 75, 77.
Methylalkohol, Bestimmung in natürlichen ätherischen Ölen 46.
Mikroanalyse, organische, qualitative Nachweise 287. — Quantitative Bestimmungen 291. — Apparate und Handgriffe 291.
Mikroanalytische Methoden, Anwendung in der Gesteinsanalyse 385.
Mikrodüngungsversuch zur Bestimmung der Kali- und Phosphorbedürftigkeit des Bodens 132, 134.
Mikro-Hochvakuumexsiccator 292.
Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, in organischen Substanzen 294; Absorptionsapparat 292, 293.
Milch, Untersuchung 359. — Bestimmung, eines Wasserzusatzes 359; des Säuregrades 361.
Milchsäure, Bestimmung im Sauerfutter 61, 62, 63.
Milchtrockensubstanz, Bestimmung in Weißbrot 221.
Milchzucker, Nachweis von Saccharose als Verfälschung 288.
Mineraldünger, Bestimmung von Ammoniak- und Nitratstickstoff 59.
Mineralien, Bestimmung von Chrom 348, 354; Mikrobestimmung, von Kupfer 389; von Zink und Mangan 391; von Nickel und Kobalt 393; von Strontiumoxyd 394; von Barium 395; der seltenen Erden 397; des Gesamtschwefels 398; des Chlors 399.
Mineralöle, Zerlegung mit Lösungsmitteln 456. — Asphalthaltige, Bestimmung des Paraffins 455. — Schwach raffinierte, Bestimmung auf der Blattoberfläche nach der Spritzung 302.
Mineralwasser, Bestimmung, von Jod 224; von Fluor 225; Mikrobestimmung, von Natrium 362; von Jod 363; von Borsäure 363.
Mischdünger, Bestimmung von Nitrat-, Harnstoff- und Ammoniakstickstoff 57.
Mischindikatoren, Kombinationen für Titrationen in wäßriger und in alkoholischer Lösung 38.
Molybdän, Bestimmung von Schwefel 432.
Molybdat, Bestimmung 207.
Molybdat-Ion, polarographische Bestimmung 102, 113.
Moorbrei, Konsistenzmessung 441.
Motorenbenzol, Bestimmung des Naphthalingehaltes 446.
Motoröle, gebrauchte, Bestimmung der Asche 451. — Untersuchungsverfahren bei der Reinigung 451.
Myrrhe, Nachweisreaktion 373, 374.

Nährstoffgehalt, Untersuchung schwedischer Böden 142.
Naphthalin, Bestimmung in Motorenbenzol 446.
Naphtholderivate, Fluorescenz-Eigenschaften 37. — Kupplung mit Dinitroanilinen zur Darstellung von Indikatoren 39.
Natrium, Bestimmung, im Boden 144, 145; in Schwermetallsalzen 422; Mikrobestimmung in Mineralwässern 362.
Natrium-alginat, Nachweis 204, 205.
Natriumhydrosulfid, Bestimmung 44.
Natriumnitrit, Bestimmung in Tabletten, die Bicarbonat und Nitrat enthalten 79.
Natriumsalicylat, Bestimmung 457.
Natriumsulfid, Bestimmung 44, 436.
Neoparmin S. A., Bestimmung 66.
Netzhaut (Retina), Bestimmung von Schwermetallen 240.
Neutralisationszahl, Bestimmung in höheren Fettsäuren 367.
Nichtmetallische Einschlüsse, Heraustrennung aus Stahl 354.
Nickel, Reaktion mit 1-(2-Chinolyl)-4-Allylthiosemicarbazid 280. — Nachweis, in Manufakturwaren 68, 69; von Spuren in hydrierten Fetten 123. — Bestimmung 431; mit p-Homosalicylaldoxim 208; kleiner

Mengen in Zink 423; von Schwefel 432; Mikrobestimmung in Mineralien 390, 393. — Trennung, von Kobalt, Zink und Mangan 391; von Platin und Kupfer 392.
Nicotin, Bestimmung in Pflanzenschutzmitteln 29.
Niob und Tantal siehe unter Tantal und Niob.
Nitrat, Nachweis in Trinkwasser 224, 225. — Bestimmung in Wasser und Abwasser 224.
Nitratstickstoff, Bestimmung, in Mischdüngern 57, 58; in Mineraldüngern 59, 60.
Nitrazingelb, Indikator 39.
Nitrile, Mikroanalyse 295.
Nitrit, Nachweis in Trinkwasser 224, 225. — Bestimmung in Wasser und Abwasser 224.
Nitrosodiphenylamin, Bestimmung 47.
Nitroso-β-naphthol (Viridon), elektrometrische Analyse 47.
Nitroverbindungen, Mikroanalyse 295.

Oberflächenspannung, Untersuchung von Fettsäure-Kondensationsprodukten und Fettalkohol-Schwefelsäure-Estern 130.
Obstkonserven, Bestimmung der Grünung 299.
Öle, Bestimmung des Asphaltgehaltes 455. — Prüfung in Fischfleisch 49. — Ätherische, Farbreaktionen 366; Bestimmung von Äthyl- und Methylalkohol 46. — Fette, Farbreaktionen 366; Mikrobestimmung der Acidität 366; Anwendung der Absorptionsspektren zur Untersuchung 123. — Pflanzliche, Bestimmung der Trübstoffe 124.
Ölindustrie, Anwendung der Dielektrizitätskonstante als Kennzeichen des Verlaufs von Arbeitsvorgängen 448.
Ölsardinen, Bestimmung von Blei 373.
Oleomargarine, Bestimmung in Speise-Eis 129.
Olivenöl, Nachweis von Teesamenöl 125, 126. — Absorptionsfähigkeit im Ultraviolett 123.
Organische Analyse, Anwendung von Chloramin 47.
Organische Chemie, Handbuch (V. Grignard) 44 [L].
Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse (W. Prodinger) 205 [L].
Organisches Gewebe, Bestimmung von Blei 316, 317.
Organische Reagenzien, Verwendung in der qualitativen Analyse 203. — Anwendung zum Ausflocken bei der Zinksulfidfällung 284.
Organische Säuren. Bestimmungsverfahren für Salze organischer Säuren 47.
Organische Substanz, Bestimmung, kleiner Mengen Zink 320; im Boden 151, 152. — Zerstörung 248.
Organische Synthesen (R. Asmus) 213 [L].
Organische Verbindungen, Nachweis 22.
Oxalsäure, Mikronachweis 287.
o-Oxychinolin, acidimetrische Bestimmung 46.
Oxydation, Untersuchung bei Lebertran 379.
Oxydationszahl, Bestimmung, für Fleisch 4, 5; für Fisch 6, 7; für Fette 8, 9.

Paprikaöl, Bestimmung der Verseifungszahl 124.
Parachor, Konstante zur Berechnung der Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen 445.
Paraffin, Bestimmung in asphalthaltigen Mineralölen 455.
Parfüm, synthetisches, einige Farbreaktionen 366.
Pektinextrakte, Kennzeichnung 304.
Pektinsubstanzen, Bestimmung von gebundenem Wasser 304.
Perjodat, Bestimmung neben Jodat 182.
Peroxydase, Benzidin-Reaktion bei Butter 128.
Pfefferminzöl, Farbreaktion 366.
Pflanzen, Bestimmung von Stärke 303.
Pflanzenaschen, Bestimmung von Kalium 139.
Pflanzenschutzmittel, Bestimmung, des Wirkungssubstanzgehaltes 29; des Nicotins 29.
Pflanzliche Gewebe, Bestimmung, von Carotin 218; von Ascorbinsäure 237; von Citronensäure 314, 316.
Pflanzliche Stoffe, Bestimmung von Phosphorsäure 55.

Pharmazeutische Chemie, organisch-präparative (K. Winterfeld) 456 [L].
Pharmazeutische Präparate, Bestimmung von Quecksilber 460.
Phenol, maßanalytische Bestimmung 183.
Phenolphthalein, Bestimmung in Purgentabletten 80.
p-Phenylendiamin, Nachweis in Haarfärbemitteln 157, 158, 159. — Trennung von p-Amidodiphenylamin 158; von Toluylendiamin 159.
Phosphate, natürliche, Bestimmung von Fluor 251. — Siehe auch Rohphosphate.
Phosphatide, Bestimmung, in Schokolade 130; in Fischmehl 309; in Seefischfleisch 311.
Phosphat-Ion, polarographische Bestimmung 102, 115. — Beseitigung, aus der Ammoniumsulfidgruppe 202; im qualitativen Analysengang 438.
Phosphit, maßanalytische Bestimmung 165.
Phosphor, Bestimmung in rostfreiem Stahl 437.
Phosphorsäure, Bestimmung, in Düngemitteln und pflanzlichen Stoffen 55; in Rohphosphaten 321, 336. — Bindung und Beweglichkeit im Boden 143. — Bindevermögen des Bodens 143.
Phosphorsäurebedürfnis, Bestimmung im Boden 132, 134, 143.
Physikalische Chemie (K. L. Wolf und H. G. Trieschmann) 34 [L]; (K. Jellinek) 200 [L].
Pikrinsäure, technische, Bestimmung von Trinitrophenol 305.
Polarographie, Bestimmung des Molybdat- und Phosphat-Ions 102.
Porosität, Bestimmung, von Schamottescherben 307; von feuerfesten Materialien 307.
Präparate, pharmazeutische, Bestimmung von Quecksilber 458, 460.
Preßkuchen, Bestimmung von Holzöl 130.
Prolin, Farbreaktionen 215.
Protein, Bestimmung in Eierteigwaren 372. — Gehalt in Fischmehlen 311.
Pufferkapazität, Verwendung zur Untersuchung von Tomatensaft 301.
Purgentabletten, Bestimmung von Phenolphthalein 80.
Pyrit, Bestimmung von Schwefel 434. — Kupferhaltiger, Bestimmung des Schwefels 185.
Pyrrol, Mikronachweis 291.
Pyrrolidin, Farbreaktionen 215.

Quantitative Analyse (R. Strebinger) 40 [L].
Quecksilber, Reaktion mit 1-(2-Chinolyl)-4-Allylthiosemicarbazid 280. — Nachweis, in Manufakturwaren 68, 69; in Chemikalien und Salben 460; in Saatgutbeizen 460. — Bestimmung, in konserviertem Holz 74; in Blattgemüsen 300; in Präparaten und Gemischen 458, 460; in Salben 458, 459; in dem Präparat „Hydrargyrum cum Creta“ 459; in Quecksilbersalben 460, 461; in Hydrargyrum salicylicum 462.
Quecksilberjodidtabletten, Gehaltsbestimmung 461.
Quecksilbernitratsalbe, Bestimmung des Quecksilbers 459.
Quecksilberpflaster, Bestimmung des Quecksilbers 461.
Quecksilberpräparate, Bestimmung von Quecksilber 458, 460.
Quecksilbersalbe, Bestimmung des Quecksilbers 460, 461.
Quittensamengummi, Nachweis 204, 205.

Raffinose, Mikronachweis 288.
Rahm, Bestimmung eines Wasserzusatzes 360. — Unterscheidung von Butter aus pasteurisiertem und aus nicht pasteurisiertem 129.
Ranzidität, Messung 125.
Rapskuchen, Bestimmung von Senföl 369.
Rapsöle, Prüfung 126.
Reis, polierter, Gewinnung von antineuritischem Vitamin (B_1) 374.
Reismehl, Bestimmung in Tafelsenf 373.
Retina siehe Netzhaut.
Rohfett, Bestimmung in Futtermitteln 155, 156.
Rohöle, Bestimmung des Asphaltgehaltes 455.
Rohphosphate, Bestimmung der Gesamtphosphorsäure 321, 336.
Rohrzucker, Bedeutung der Bleizahl 440.

Rohsteine, Bestimmung von Schwefel 195.
Rosenöl, Bestimmung von Äthyl- und Methylalkohol 46.
Rotbarsch, Lecithingehalt 211.
Rüböl, Gehalt an Fettsäuren 367.

Saatgut, Einfluß der Jahreszeit auf die Leistungsfähigkeit 141.
Saatgutbeizen, Nachweis von Quecksilber 460.
Saccharose, Mikronachweis 288; als Verfälschung in Milchzucker 288.
Sättigungsgrad, Bestimmung in Böden 148.
Säuregrad, Bestimmung in Milch 361.
Säuren, Bestimmung in Silofutter 60, 63. — Flüchtige, Bestimmung im Sauerfutter 64.
Säurezahl, Bestimmung, in Treibstoffspiritus 447; in Fetten 124.
Salben, Nachweis, von synthetischem Menthol bei Gegenwart von Methylsalicylat 159; von Quecksilber 460. — Bestimmung von Quecksilber 458.
Salicylsäure, colorimetrische Bestimmung 217.
Salpetersäure, Nachweis in Trinkwasser 224, 225.
Salpetrige Säure, Nachweis in Trinkwasser 224, 225.
Salze organischer Säuren, Bestimmungsverfahren 47.
Salzheringe, Prüfung der Haltbarkeit 49.
Sande zur Herstellung von Gegenständen aus Kalksandmassen, Prüfung 308.
Sauerfutter, Bestimmung der flüchtigen Säuren 64. — Siehe auch unter Silofutter.
Sauerstoff, Bestimmung, in Wasser 221; in Kesselspeisewasser 222.
Schärfe, Bestimmung in Zwiebeln 300.
Schamotte, Bestimmung, des Brenngrades 307; der Porosität 307.
Schellfisch, Lecithingehalt 311.
Schlacken, Bestimmung von Schwefel 194, 434.
Schmiermittel für Kraftfahrzeuge, Prüfung und Bewertung 448, 450.
Schmieröle für Verbrennungskraftmaschinen, Ermittlung der Verdampfbarkeit 450.
Schokolade, Bestimmung, von Fett 126; der Phosphatide 130.
Schwefel, Bestimmung 184, 199; in Schwefelkiesen 42; in kupferhaltigem Pyrit 185; in Schlacken 194; in gebrannten Zinkkonzentraten 194; in Blei- und Blei-Zink-Konzentraten 197; in Eisen, Chrom, Nickel und Molybdän 432; in Ferrolegierungen 432, 433, 434; in gerösteten Materialien 434. — Mikrobestimmung in festen Brennstoffen 75, 77. — Elementarer, Bestimmung 431. — Gesamtschwefel, Bestimmung in Futtermitteln 155; Mikrobestimmung in Mineralien 398.
Schwefeldioxyd, Bestimmung in Luft 436.
Schwefelkies, Bestimmung von Schwefel 42.
Schwefelsäure, freie, Bestimmung 435.
Schwefelverbindungen, flüchtige, Bestimmung in Zwiebeln 300.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung 43; in Luft 436.
Schweineschmalz, Unterscheidung von raffiniertem und nicht raffiniertem 124.
Schwermetalle, Bestimmung in der Netzhaut und der Aderhaut 240.
Schwermetallsalze, Bestimmung von Natrium, Calcium und Aluminium 422.
Scopolamin, Bestimmung 457.
Seefischfleisch, Phosphatidgehalt 311.
Seelachs, Lecithingehalt 311.
Seesternmehl, Bestimmung des Rohfettes 156.
Seide, Durchführung des Mikro-Kjeldahl-Verfahrens 78.
Selen, Bestimmung in Weizen 371.
Senf, Bestimmung von Reismehl 373.
Senföl, Bestimmung in Senfsamen. Senfölen und Rapskuchen 369.
Senfsamen, Bestimmung von Senföl 369.
Senfsamenöl, Prüfung 126.
Serum, Bestimmung, von Blei 316, 317; von Bilirubin 381, 382.
Silber, Reaktion mit 1-(2-Chinolyl)-4-Allylthiosemicarbazid 280.
Silicate, Bestimmung, von Magnesium 42; von Sulfat 436.
Silicatgesteine, Bestimmung von Mangan 401.
Silofutter, Bestimmung der Säuren und Beurteilung 60, 63. — Bestimmung, der Milchsäure 61, 62, 63; der Essigsäure 61, 62, 65; der Buttersäure 61, 62, 65.

Sojaöl, Farbreaktion 127.
Sole, Bestimmung von Sulfat 435.
Speise-Eis, Bestimmung von Oleomargarine 129.
Speisefett, Bestimmung des Butterfettgehaltes 365.
Speiseöle, Untersuchung 126.
Spektralanalyse siehe unter Emissionsspektralanalyse.
Stärke, Bestimmung in Pflanzen 303.
Stahl, Nachweis von Kupferspuren auf der Oberfläche 422. — Bestimmung, von Kupfer 212; von Aluminium 356; rostfreier, Bestimmung von Phosphor 437. — Heraustrennung nichtmetallischer Einschlüsse 354.
Steingutglasuren, Bestimmung der Bleiabgabe 229.
Stickstoff, Bestimmung, in Düngesalzen 56; in Kalkstickstoff 57; im Boden 152; in Futtermitteln 157. — Gehalt einzelner Gerstenkörner 441. — Organischer, Bestimmung in Meerwasser 223; Mikrobestimmung in festen Brennstoffen 75, 76.
Stickstoffverbindungen, heterocyclische, Mikroanalyse 295.
Stoffe, tonige, Bestimmung, der Feuchtigkeit 228; in Formsand und Mischungen 228.
Straßenteer, „Klebekraft" 454.
Strontiumoxyd, Mikrobestimmung in Mineralien 394.
Strophantin, Bestimmung in Strophantus-Samen und -Tinkturen 79.
Strophantus-Samen, Bestimmung von Strophantin 79.
Strophantus-Tinkturen, Bestimmung von Strophantin 79.
Strychnin, Bestimmung in Strychningetreide 312.
Strychningetreide, Bestimmung von Strychnin 312.
Strychninnitrat, p_H-Wert 40.
Stuhl, Bestimmung von Blei 316, 317.
Sublimat, Bestimmung 462; in Mischungen mit pflanzlichen Auszügen 459.
Sublimattabletten, Gehaltsbestimmung 461.
Substanzen, organische, Bestimmung kleiner Mengen Zink 320. — Wasserunlösliche, Durchführung des Mikro-Kjeldahl-Verfahrens 78.
Sulfate, Bestimmung 43; geringer Konzentrationen 43; in Wasser 223; in wäßrigen Lösungen 435; in Sole 435; in der Silicatanalyse 436. — Direkte Titration 43, 44. — Indirekte Titration mit Bariumchlorid 278.
Sulfathärte, Bestimmung, in natürlichen Gewässern 361; in Wasser 361.
Sulfatschwefel, Bestimmung in Futtermitteln 155.
Sulfid, Bestimmung neben Sulfit 43.
Sulfidschwefel, Schnellmethode zur Bestimmung 184, 199.
Sulfit, Nachweis 436. — Bestimmung neben Sulfid 43.
Synthesen siehe unter Organische Synthesen.

Tabletten, Nachweis und Bestimmung von Dinitrophenol 80. — Bicarbonat und Nitrat enthaltende, Bestimmung von Natriumnitrit 79. — Messung der Lösungsgeschwindigkeit 80.
Tafelsenf, Bestimmung von Reismehl 373.
Tantal und Niob, Analyse (W. R. Schoeller) 280 [L].
Tee, Bestimmung von Coffein 374.
Teer, Bestimmung, des Verhältnisses in Gemischen mit Bitumen 453; von freiem Kohlenstoff 456.
Teeranteile, Bestimmung in bituminösen Gemischen 453.
Teesamenöl, Nachweis in Olivenöl 125, 126.
Teigwaren, Ermittlung der Eierzahl 50. — Bestimmung des Gehaltes an Eiprotein 372.
Teilchengröße, Bestimmung, bei Mehlen 219; in der Bodenanalyse 153, 154.
Textilhilfsmittel, sulfatisierte oder sulfonierte, Bestimmung 66.
Thujon, Bestimmung in Absinth-Likören 442.
Tierische Flüssigkeiten, Bestimmung von Vitamin C 233.
Tierisches Gewebe, Bestimmung von Citronensäure 314, 316.
Tierisches Material, Bestimmung von Blei 316.
Tierkörpermehl, Bestimmung des Rohfettes 156.

Titan, Nachweis mit Curcuma-Farbstoff 18, 20. — Bestimmung im Boden 147.
Titansalzlösungen, Elektrolyse 422.
Toilettemittel, Mikronachweis von Glycerin 289.
p-Toluylendiamin, Nachweis in Haarfärbemitteln 158. — Trennung, von p-Amidodiphenylamin 158; von p-Phenylendiamin 159.
Tomatensaft, Untersuchung mittels der Pufferkapazität 301.
Tongehalt, Bestimmung in Formsand 226.
Traganth, Nachweis 204, 205; mikroskopischer 303.
Trane, Bestimmung in Emulsionen 379. — Beeinflussung der Kennzahlen durch äußere Faktoren 369. — Gehärtete, Nachweis 367.
Trauben (englische Treibhaustrauben) Bestimmung von Borsäure 302.
Treibstoffe, Nachweis und Bestimmung von Bleitetraäthyl 445.
Treibstoffspiritus, Bestimmung der Säurezahl 447.
Trennungsgang der Kationen, qualitativer, ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden 201.
Triacetylmethan, Bestimmung 46.
Trinitrophenol, Bestimmung in technischer Pikrinsäure 305.
Trinitroresorcin, Mikro-Krystalluntersuchung über den Dimorphismus 289.
Trinkwasser, Nachweis von salpetriger Säure und Salpetersäure 224, 225. — Bestimmung, von Jod 224; von Blei 364.
Trübstoffe, Bestimmung in pflanzlichen Ölen 124.
Trübung, Messung in Bier 299.
Tryptophan, Bestimmung in Bierwürzen 298.
Türkischrotöl, Bestimmung 66.

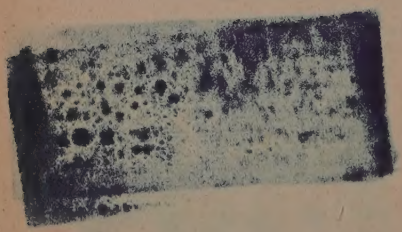
Universalindikatoren für das saure und für das alkalische Gebiet 39.
Unverseifbares, Bestimmung in Fetten 368.
Urobilin, Bestimmung im Kot und Harn 379.
Urobilinogen, Bestimmung im Kot und Harn 379.

Verbindungen, organische, Nachweis 22. — Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel enthaltende, Mikroanalyse 295. — Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthaltende, Mikroanalyse 295.
Verbrennungsrückstände in Autotraktormotoren, Untersuchung 452.
Verbrennungswärme, Berechnung von Kohlenwasserstoffgemischen 447.
Verdampfbarkeit von Schmierölen für Verbrennungskraftmaschinen, Ermittlung 450.
Verdickungsmittel, Untersuchung 303.
Verdorbenheit von Fleisch, Fisch und Fett, Bestimmung 1; Apparatur 3.
Verseifungszahl, Bestimmung, in Paprikaöl 124; für Erdölpech 454.
Viridon (Nitroso-β-naphthol), elektrometrische Analyse 47.
Vitamin A, Bestimmung in Lebertran 376, 377, 378.
Vitamin B_1, Gewinnung aus poliertem Reis 374.
Vitamin C, Bestimmung in tierischen Flüssigkeiten 233. — Siehe auch unter Ascorbinsäure.

Wasser, Bestimmung, des gelösten Sauerstoffs 221; von Sulfat 223; von Aluminium 222; der Härte 223, 225, 361, 363; von Nitrat, Nitrit und Ammoniak 224; der Alkalimetalle 361; von Mangan 364; in Gerste, Malz und Hopfen 299; in flüssigen Brennstoffen 447. — Gebundenes, Bestimmung in Pektinsubstanzen 304.
Wassergehalt, Bestimmung, in Fischmehl 309; in Getreide, Mehl und Backwaren 219.
Wasserstoff, Mikrobestimmung in festen Brennstoffen 75, 76.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, von Fleisch 5; von Fisch 7. — Bestimmung 35; mit dem Pulfrich-Photometer 35; mittels eines isohydrischen Verfahrens 40; einiger Alkaloidsalze 40; in Labcasein 361; in schlecht gepufferten Böden 40; für forstliche Zwecke 151. — Fluorescenzindikatoren 36, 37. — Zusammenstellung von Farbindikatoren 38. — Mischindikatoren 38. — Nitrazingelb, Indikator 39. — Schwierigkeiten bei der colorimetrischen Bestimmung 36. — Bedeutung als Kriterium für die Reaktionsverhältnisse eines Bodens 149.

Wasserstoff-Kohlenstoffbestimmung, in organischen Substanzen 294; Mikro-Absorptionsapparat 292, 293.
Wasserzusatz, Bestimmung, in Milch 359; in Rahm 360.
Wein, Mikronachweis von Glycerin 289.
Weißblech, Bestimmung von Zinn 411.
Weißbrot, Bestimmung der Milchtrockensubstanz 221.
Weißmetall, Bestimmung von Kupfer 212.
Weizen, Bestimmung von Selen 371. — Qualitätsprüfung 220.
Weizenmehl, Qualitätsprüfung 220. — Nachweis der Herkunft 220.
Widerstand, Messung in Elektrolyten während der Entwicklung von Gasbläschen 422.
Wolfram, Nachweis mit Curcuma-Farbstoff 18, 21.
Wolle, Durchführung des Mikro-Kjeldahl-Verfahrens 78.

Xanthogenate, technische, quantitative Analyse 130.
Xanthophyll, Bestimmung neben Carotin 383.

Yohimbinhydrochlorid, p_H-Wert 40.

Zeolithe, Bestimmung der Austauschzahl 224.
Zink, Reaktion mit 1-(2-Chinolyl)-4-Allylthiosemicarbazid 280. — Nachweis 281, 282; geringer Mengen 283; in Manufakturwaren 68, 69. — Bestimmung, mit Aminobenzoesäuren 281; elektrolytisch 283; als Pyrophosphat 284; in Gegenwart von Ammoniumsalzen 284; in Gegenwart von Uran 286; kleiner Mengen von Cadmium und Nickel 423; kleiner Mengen in organischer Substanz 320; in Kupferlegierungen 286; in Gold- und Bronzepigmenten 286; in konserviertem Holz 73; in der Netzhaut und der Aderhaut 240; in Böden 308; Mikrobestimmung in Mineralien 390, 391. — Trennung, von Kobalt 285; von Mangan, Nickel und Kobalt 391.
Zinkkonzentrate, gebrannte, Bestimmung von Schwefel 194.
Zinkkonzentratrückstände, Bestimmung von Schwefel 434.
Zinksulfidfällung, Anwendung organischer Reagenzien zum Ausflocken 284.
Zinn, Nachweis in Manufakturwaren 68. — Bestimmung, kleiner Mengen Kupfer 423; in alkalischen Zinnbädern 66; in Weißblech 411; jodometrische 338.
Zinnbäder, alkalische, Analyse 66.
Zirkon, Nachweis mit Curcuma-Farbstoff 18.
Zündpunkt, Bestimmung bei festen Materialien 231.
Zwiebeln, Bestimmung der flüchtigen Schwefelverbindungen und der Schärfe 300.